HISTOIRE
DU
DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE
DEPUIS LAVOISIER JUSQU'A NOS JOURS

PAR

A. LADENBURG

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE BRESLAU
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE

Traduit sur la 4e édition allemande

PAR

A. CORVISY

PROFESSEUR AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES AU LYCÉE GAY-LUSSAC
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

Seconde édition française augmentée d'un Supplément

PAR

A. COLSON

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN & FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, rue de la Sorbonne, 6

1911

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE EDITION

En présentant ces leçons au public, je crois nécessaire d'indiquer le point de vue où je me suis placé. Je les considère comme un essai tendant à montrer que les idées actuelles ne sont que le développement d'idées antérieures. Je ne suis pas remonté plus haut que Lavoisier parce que notre science a reçu de cet investigateur génial une forme toute nouvelle, et qu'on peut admettre que nous sommes encore dans la période d'évolution qui a commencé par lui.

Il convenait que l'ouvrage fût disposé de façon à permettre à l'étudiant d'acquérir sans trop de peine une vue d'ensemble sur cette partie de l'histoire de la chimie et aussi à servir de guide à ceux qui veulent se livrer à des recherches spéciales et approfondies sur ce sujet. J'ai donc été aussi bref que possible, mais j'ai ajouté une indication des sources assez complète. Je crois avoir ainsi atteint un double but : le lecteur est immédiatement mis à même de juger de la valeur de l'exposé et de corriger les erreurs et les omissions; en outre, j'ai peut-être aidé à rendre plus facile la tâche des chercheurs Considérant comme à peu près impossible de donner un tableau absolument exact de cette époque si riche en découvertes, j'ai voulu tout au moins apporter à l'histoire des faits et des théories chimiques une contribution susceptible d'être utilisée.

Il n'est pas besoin d'ajouter que ce petit ouvrage n'a nullement la prétention d'être complet : je n'ai cru devoir examiner que les faits et les idées qui ont eu une influence sur le développement ultérieur de la science, tandis que les autres travaux, qui cependant pourraient, à mon avis, avoir dans l'avenir une semblable influence, ont été seulement indiqués. C'est ce que me paraissait exiger l'exposition objective de mon sujet.

Je n'ai pas craint de poursuivre jusqu'à nos jours cette

histoire du développement de la chimie, malgré que la difficulté de l'œuvre en soit considérablement multipliée. Il est certain que bien des corrections seront nécessaires avant que le but soit atteint. Combien différentes de ce qu'elles nous semblent apparaîtront aux chercheurs futurs les phases les plus récentes de notre science ! Et cependant l'opinion d'un contemporain n'est pas sans valeur, surtout quand elle reste modérée et exempte de préjugés et d'aspirations tendancieuses. C'est ce que j'ai cherché à réaliser ; peut-être n'ai-je pas toujours réussi ; mais s'il m'est arrivé d'amoindrir le mérite de quelques-uns et d'exalter celui de quelques autres, c'est toujours involontairement et à mon insu ; si parfois mon jugement a été sévère, j'ai toujours été exempt d'irritation personnelle, et c'est toujours la chose et non la personne que j'ai attaquée. En cherchant à me rapprocher de la vérité historique, je n'ai pas toujours réussi à satisfaire les exigences de chacun ; mais je suis disposé à rectifier toute erreur qu'on pourra me prouver.

Si mes collègues s'intéressent à l'objet de ce travail et s'ils veulent m'aider de leur savoir et de leurs conseils, peut-être sera-t-il bientôt possible d'avoir un exposé objectif des théories chimiques des cent dernières années. Ce livre doit être considéré comme un essai dans cette voie et jugé avec indulgence.

Heidelberg, juin 1869.

PRÉFACE DE LA QUATRIÈME ÉDITION

En donnant la quatrième édition de cet ouvrage, trente-huit ans après la publication de la première, j'éprouve une certaine mélancolie.

Lors de l'apparition de la première édition, en 1869, vivaient les grands chimistes Liebig, Wœhler, Bunsen, Kolbe, Kékulé, Dumas, Wurtz, Frankland, Williamson, que j'ai tous connus personnellement et dont quelques-uns furent mes maîtres. Aujourd'hui non seulement ils ne sont plus, mais beaucoup de contemporains célèbres, avec lesquels j'ai parfois collaboré, Friedel, Grimaux, Beilstein, V. Meyer et autres, ont aussi disparu, et une nouvelle génération qui m'est personnellement inconnue est au gouvernail de la science.

De là le sentiment de tristesse avec lequel je livre cet ouvrage à l'indulgence de mes confrères scientifiques.

Il me semble parfois que la marche paisible et sûre de notre science est devenue impétueuse et désordonnée, comme si la hâte et la précipitation qui caractèrise la vie moderne s'étaient ainsi imposées à la science. L'historien le sent d'une façon toute spéciale ; il lui est difficile d'acquérir une vue d'ensemble et de discerner ce qui doit rester et servir au progrès. Malgré cela, j'ai cru conforme au caractère de cet ouvrage de poursuivre le développement de la chimie jusqu'à ce jour, c'est pourquoi j'ai ajouté la 17e leçon.

Breslau, janvier 1907.

PREMIERE LEÇON

Introduction. — La théorie du phlogistique sous ses formes successives. — Les connaissances des phlogisticiens. — Ruine du système.

Dans l'exposition d'une science, la méthode historique a une valeur incontestable ; sans doute elle varie suivant les domaines auxquels on l'applique, mais il n'en est pas moins vrai que l'histoire de l'activité et du savoir humain constitue l'une des études les plus intéressantes. Pour nous qui nous proclamons adeptes de la théorie de Darwin et donnons à cette théorie une extension justifiée, le regard jeté sur les siècles passés a plus d'importance encore. Nous sommes forcés de reconnaître dans l'évolution un progrès continu, et pour nous l'histoire n'est pas la sériation, l'alignement de faits isolés suivant l'ordre chronologique et en apparence fortuit où ils se sont succédé ; elle est beaucoup plus ; elle est l'école de l'esprit humain et de la civilisation ; elle nous montre les résultats de l'influence que les causes les plus variées exercent sur les natures les plus diverses, et peut-être, nous conduira-t-elle un jour à la découverte des lois qui régissent ces influences. On ne peut nier qu'envisagée à ce point de vue, l'étude de l'évolution qui a amené peu à peu la science à son état actuel ne soit digne de la plus sérieuse attention, et l'on comprend l'intérêt que le public a pris à des œuvres telles que « l'Histoire de la civilisation » de Bückle.

Sans doute je n'irai pas jusqu'à soutenir que ce point de vue soit indispensable pour justifier l'importance de l'histoire de la science ; il faut bien reconnaître que le savoir apporte par lui-même une certaine satisfaction à l'esprit humain et qu'enfin chacun cherche à tirer du sort des peuples d'autrefois des en-

seignements utiles pour le temps présent ; c'est-à-dire que les adversaires les plus décidés de la théorie de Darwin sont eux-mêmes contraints d'admettre une corrélation entre le caractère principal d'une nation et sa destinée, malgré qu'ils attribuent le succès ou l'insuccès des grandes entreprises à des causes et des relations d'ordre matériel.

Partant du point de vue que nous venons d'indiquer, on peut affirmer que l'exposé historique d'une science présente un intérêt qui s'étend bien au delà de son domaine spécial. C'est par une étude comparative de l'histoire de toutes les disciplines intellectuelles que nous arriverons à comprendre la prédominance à certaines époques de certaines directions générales de la spéculation, et à y reconnaître l'existence de relations parfaitement réelles et définies. Sous ce rapport, l'étude de l'histoire de la Philosophie dans les temps passés est d'une très grande importance, mais pour notre époque l'exposé historique des sciences de la nature a une importance peut-être plus grande encore. Le sujet que nous allons traiter trouvera un jour son application, comme travail préparatoire nécessaire à qui voudra écrire l'histoire du développement de l'esprit humain.

Mais si, resserrant notre horizon, nous nous demandons de quelle utilité peut être pour les progrès d'une science l'exposé historique de son développement ou bien, ce qui nous touche de plus près, si nous examinons quel avantage en résulte pour l'étude et pour l'étudiant, nous trouverons d'autres considérations qui sont d'importance décisive.

Dans les sciences exactes, un coup d'œil rétrospectif est indispensable pour l'intelligence parfaite de ce qui est admis aujourd'hui. Oui, Messieurs, c'est seulement lorsque vous connaîtrez les théories qui ont précédé les théories actuellement régnantes que vous comprendrez celles-ci d'une façon nette et précise, car vous y trouverez presque toujours une sorte de filiation ou d'enchaînement intime. Dans la science qui nous occupe, où l'expérience doit toujours avoir le dernier mot, on pourrait croire que les anciennes théories, expression d'un nombre de faits très limité, doivent être non seulement supplantées par les théories actuelles qui embrassent une plus grande classe de phénomènes, mais encore que leur souvenir peut sans inconvénient être effacé ; ce serait se tromper grandement. Le plus souvent, au contraire, en suivant l'évolu-

tion des idées, on saisit une certaine liaison entre les diverses hypothèses qui se sont succédé ; l'influence des vues antérieures se fait sentir sur les conceptions actuelles, et de cette façon, on arrive à la compréhension rigoureuse de celles-ci. L'abandon d'une théorie ne s'accompagne pas nécessairement d'une révolution ; il n'est même pas concevable qu'à un degré supérieur de perfectionnement de la science on ne rencontre pas des traces du passé dans les voies nouvelles qui s'ouvrent vers l'explication des faits.

Mais, outre l'avantage réel que présente l'étude de l'histoire pour faire comprendre l'état actuel de la science, il en est un autre plus précieux encore pour l'étudiant ; c'est la juste appréciation des théories. Un regard jeté sur le passé nous montre la variabilité des opinions ; il nous enseigne que les hypothèses en apparence les mieux établies devront être un jour abandonnées ; il nous donne conscience que nous vivons à une époque de transition, que nos idées actuelles ne sont que les précurseurs d'idées futures, et qu'elles ne suffiront pas longtemps aux besoins de la science. Nous apprenons par l'exposé historique que les lois que nous formulons ne sont pas des vérités intangibles, des révélations sacrées, mais qu'elles ne peuvent être considérées que comme l'expression provisoire d'une série de faits méthodiquement rassemblés, et qui, suivant notre façon de parler, se trouvent ainsi expliqués. Nous reconnaissons que ces lois ne sont pas sorties subitement de la tête d'un seul comme Minerve du cerveau de Jupiter ; les idées qui en sont la base ont mûri lentement, et les faits dont elles sont la synthèse ont été obtenus par le travail de beaucoup avant que la loi commune ait été exprimée par quelqu'un, quelquefois par plusieurs en même temps. De plus, l'étude de l'histoire tend à diminuer notre foi à l'autorité des maîtres, foi qui est préjudiciable à la science puisqu'elle empêche l'originalité individuelle de se manifester. On nous enseigne, d'autre part, que les théories sont nécessaires au progrès, et que, malgré que la substance de la science réside dans les faits, sa véritable portée intellectuelle n'est atteinte que par la liaison des observations isolées, par l'hypothèse, en un mot, de sorte que l'état présent de la science dépend bien plus de la façon d'expliquer les observations que des observations elles-mêmes.

Maintenant que vous connaissez ma manière d'envisager

l'étude de la science, vous comprendrez que je tourne mon regard de préférence vers les théories, et que je n'examine parmi les recherches expérimentales que celles qui ont contribué à l'érection ou au renversement d'idées générales.

L'histoire de la Chimie dans les temps anciens a été traitée d'une façon détaillée et magistrale par Hermann Kopp ; c'est pourquoi je me bornerai aux cent trente dernières années, à la période moderne de la chimie, autrement dit à celle qui se distingue par les recherches quantitatives (1). Toutefois je ne puis me dispenser de vous faire un tableau abrégé des idées qui régnaient en chimie avant Lavoisier.

L'influence que les écrits des anciens Grecs ont exercée sur l'art et la littérature à l'époque de la Renaissance est bien connue et nous serions surpris de ne pas constater une influence analogue sur la science.

Vous connaissez les quatre éléments d'Empédocle : l'eau, la terre, le feu, l'air, qui dans la doctrine d'Aristote sont les représentants des quatre qualités primordiales : l'humide, le sec, le chaud et le froid (2). J'attache une importance spéciale à ce fait que le feu est rangé parmi les éléments, est considéré comme une matière. Comme vous le verrez par la suite, les premières théories chimiques se rapportent aux phénomènes de combustion, et la théorie du phlogistique vous sera plus intelligible si vous connaissez d'une façon précise les idées des Grecs et des Romains. Ces derniers envisageaient déjà la combustion comme un dégagement de la matière du feu, et Pline considère la facile combustion du soufre comme une preuve de la richesse de ce corps en matière du feu (3). Plus tard le soufre fut pris pour la matière du feu elle-même, et l'hypothèse que tous les métaux renferment du soufre dérive incontestablement de cette idée. Ces quelques mots sur les théories chimiques des anciens me paraissent suffisants pour vous faire comprendre Becher et son disciple Stahl. Ceux-ci appuient leurs opinions sur les idées des philosophes grecs et romains, semblables en

(1) Cinq ans après la publication de la première édition de ce livre, Kopp a fait paraître son *Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit.*

(2) Dans ma leçon : *Die vier Elemente des Aristoteles,* j'ai montré que ces quatre éléments représentent les états d'agrégation et la chaleur.

(3) Kopp, *Gesch. d. Chem.,* III, 102.

cela à la plupart de leurs contemporains du XVII^e siècle parmi lesquels il y avait tant d'imitateurs de l'antiquité. Il y aurait cependant à faire quelque distinction ; c'est que tandis que les uns marchent résolument et ouvertement dans les voies des anciens, les autres prétendent s'en écarter. Ainsi Becher dit : « Un bon péripatéticien est un mauvais chimiste ». Il remplace les quatre éléments d'Empédocle par trois autres : la terre vitrifiable, la terre combustible, et la terre mercurielle (4).

Je ne m'arrêterai pas à rechercher lequel de Becher ou de Stahl, a le plus travaillé et médité sur la théorie du phlogistique ; mais je ne puis m'empêcher de vous faire remarquer la grande modestie de Stahl, qui reportait son propre mérite sur son maître et ami Becher : « *Becheriana sunt quæ profero* », disait-il (5). De tels exemples sont assez rares.

Les partisans de la théorie du phlogistique considéraient la combustion comme une destruction : « les corps composés seuls peuvent brûler ; ils renferment tous un principe commun que Becher appelait *terra pinguis,* et que Stahl a nommé *phlogistique.* Dans la combustion ce principe se dégage et il reste l'autre constituant du corps combustible.

Cette théorie fut appliquée à tous les corps combustibles ; ainsi, selon les vues de Stahl, le soufre serait formé d'acide sulfurique et de phlogistique, un métal de phlogistique et de la chaux métallique que nous nommons aujourd'hui l'oxyde du métal. Pour Stahl, le soufre n'est pas identique au phlogistique, mais,comme pour Pline,il est très riche en ce principe de la combustion, que l'on ne connaît pas à l'état libre. Le noir de fumée parut être le corps le plus riche en phlogistique, du phlogistique presque pur. La chaux métallique pouvait se transformer en métal lorsqu'on la chauffait avec du noir de fumée, qui lui cédait son phlogistique pour former le métal. Que le phlogistique soit identique dans le soufre et dans le noir de fumée, c'est ce que Stahl essaie de prouver par son *experimentatum novum.* Il montre comment on peut par le charbon transformer un sulfate en foie de soufre, d'où on peut précipiter le soufre par un acide. De la réduction des chaux métalliques par le noir de

(4) *Ibid.,* I, 179.
(5) Kopp, *Gesch. d. Chem.,* I, 188.

fumée, Stahl conclut à l'identité du phlogistique des métaux avec le principe de combustion du noir de fumée et du soufre, et il arrive ainsi à montrer que ce principe est unique ; il le nomme *phlogistique* (de φλογιστορ, combustible).

La théorie du phlogistique a été pendant un siècle la base de toutes les spéculations chimiques ; mais nous pourrons nous convaincre que pendant ce laps de temps le mot n'a pas conservé sa signification primitive, et que toute la manière de voir s'est profondément modifiée.

Nous comprenons très bien Stahl et ses successeurs immédiats : partout où ils parlent d'une absorption de phlogistique nous entendons une perte d'oxygène, et inversement ; un corps phlogistiqué est pour nous une substance contenant peu ou point d'oxygène ; en un mot, on pourrait dire que le phlogistique est de l'oxygène négatif.

Stahl emprunta aux anciens l'idée que la combustion est liée à une destruction, à une décomposition ; il persista dans son opinion, bien qu'à son époque on connût des faits qui démontrent que la combustion s'accompagne d'une augmentation de poids. Déjà Geber, alchimiste du VII[e] siècle, semble avoir fait une telle observation sur l'étain et sur le plomb, et l'on peut trouver dans la littérature chimique antérieure à Stahl des indications analogues. Très intéressantes sont surtout les observations de Jean Rey, de Mayow et de Hooke, ainsi que les conclusions qu'ils en tirent ; j'y reviendrai dans la prochaine leçon.

N'y a-t-il pas lieu d'être étonné, de voir que Stahl et Bécher connaissaient ces expériences et malgré cela persévéraient dans leurs idées ? Considéraient-ils l'augmentation de poids comme un fait accessoire et sans importance ? est-ce l'autorité des anciens ou bien l'aspect même de la combustion, la flamme, intimement liée dans leur esprit avec l'idée de destruction, qui leur donnait un motif suffisant pour négliger des faits qui auraient dû renverser leur édifice ? Il est particulièrement surprenant de voir Boyle, l'un des plus éminents penseurs du XVII[e] siècle, l'un des précurseurs de Stahl, qui se déclarait adepte de Bacon, qui connaissait par sa propre expérience l'augmentation de poids dans la combustion, qui savait que l'air est indispensable à la combustion, et qui avait observé qu'une partie de cet air est absorbé, il est surprenant, dis-je, de voir Boyle incapable

de décider si l'acide sulfurique est un constituant du soufre ou bien si le soufre est contenu dans l'acide sulfurique (6).

Parmi les successeurs de Stahl, nous en trouvons, il est vrai, qui accordent une plus grande attention à l'augmentation de poids. A la fin du XVII[e] siècle, Lémery s'explique longuement sur ce sujet (7). Sa foi au phlogistique n'est pas ébranlée, mais la combustion devient en quelque sorte un phénomène double ; elle reste une décomposition, le corps qui brûle perd du phlogistique, mais en même temps il s'unit à une matière de feu pondérable. Lémery puise cette matière de feu pondérable à la même source que Becher puise sa *terra pinguis* ou Stahl son phlogistique ; c'était une nouvelle intervention de l'*élément feu*. Cet être en partie double, le principe de combustion, d'une part, la matière de feu pondérable, d'autre part, fournit aux chimistes de la fin du XVII[e] siècle une explication satisfaisante et complète du phénomène de la combustion. Ces opinions n'ont été ébranlées que par Newton, pour qui le feu n'est pas une matière spéciale, mais qui fait remarquer que, puisque tout corps incandescent ou fortement chauffé brûle, on peut appeler feu le fer incandescent aussi bien que le bois, et aussi que les corps qui brûlent avec flamme sont ceux qui donnent le plus de fumée.

L'hypothèse de la matière de feu pondérable n'a été reconnue fausse qu'après une très intéressante expérience de Boerhave qui a pesé des mêmes masses métalliques froides ou chaudes et a observé que leur poids était le même dans les deux cas (8).

L'explication de l'augmentation de poids dans la combustion suscite des divergences d'opinions parmi les chimistes du XVIII[e] siècle. Les uns, avec Stahl, regardent cette augmentation de poids comme un phénomène sans importance, absolument négligeable ; d'autres, au contraire, et parmi eux Boerhave, admettent une combinaison avec certaines particules (salines) de l'air, et cherchent à rendre compte à la fois de la nécessité de la présence de l'air et de l'augmentation de poids. Pour d'autres, l'air ne sert qu'à absorber le phlogistique, qui ne pourrait s'échapper d'un corps s'il n'en trouvait un autre auquel il va

(6) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, I, 166.
(7) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 123.
(8) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 127.

s'unir. Vers le milieu du XVIII^e siècle surgit l'idée que le phlogistique a un poids *négatif*, qu'il est absolument léger. Pour les défenseurs de cette hypothèse, il est naturel que le poids augmente par perte de phlogistique. Il en est d'autres qui, ne pouvant admettre la légèreté absolue, considèrent le phlogistique comme simplement plus léger que l'air, idée qui fut soutenue en particulier par Guyton de Morveau (9). Il faut avouer que son explication de l'augmentation de poids, fondée sur le principe d'Archimède, ne milite pas en faveur de la lucidité de l'imagination du célèbre chimiste. « Donnez-moi, dit-il, deux sphères de plomb de poids à peu près égaux, en équilibre sous l'eau dans les plateaux d'une balance ; suspendez à l'un des plateaux un morceau de liège plus léger que l'eau, alors la sphère de plomb va s'élever, bien que la charge du même côté ait augmenté. Quelque chose d'analogue se passe dans la combustion ; le métal, qui est formé par l'union de la chaux métallique et du phlogistique paraît plus léger que la chaux, parce que le phlogistique, comme le liège, est spécifiquement plus léger que le milieu dans lequel nous effectuons la pesée » (10). — Je suppose que vous saisissez l'erreur de ce raisonnement, et en cela vous êtes supérieurs au célèbre Macquer, qui ne pouvait refuser son admiration à ce mode d'explication. Boyle avait déjà observé que les chaux métalliques sont spécifiquement plus légères que les métaux correspondants, mais Guyton de Morveau ne tenait aucun compte de ce fait.

Comme vous le voyez, je n'ai pas craint de vous montrer les contradictions de la théorie du phlogistique et son impuissance à donner une explication plausible de l'augmentation de poids dans la combustion. Cependant, malgré ces notions obscures qui formaient la base des idées chimiques de l'époque, il y a eu parmi les phlogisticiens des hommes qui par la fécondité de leurs recherches et la grandeur de leurs découvertes n'ont été surpassés presque par aucun des adeptes de la Chimie moderne. Devons-nous en tirer une conclusion générale ? Trouverez-vous que je suis dans l'erreur si je vous affirme que les théories fausses n'ont pas toujours nui aux progrès de la science, et si je soutiens qu'il vaut mieux avoir certaines bases théoriques, même

(9) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 150.
(10) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 149.

quand elles n'expliquent pas tous les faits, que de considérer ceux-ci comme la seule conquête digne de la science ? Certainement les faits jouent le rôle efficace dans l'établissement et le renversement des théories ; eux seuls sont décisifs ; aussi, puisque nous allons voir la chute de la théorie du phlogistique, est-il temps d'examiner au moins d'une façon générale, les connaissances et les travaux des phlogisticiens.

Leur savoir consistait surtout en une connaissance évidemment incomplète des propriétés physiques et chimiques d'une série de corps que l'on trouve dans la nature. Au moyen de ceux-ci, ils avaient appris à en produire d'autres, et leur effort se dirigeait vers la préparation et l'étude des propriétés de nouvelles substances. Ainsi nous trouvons déjà une perfection surprenante de l'analyse qualitative, que nous devons principalement à Bergmann, tandis que les méthodes quantitatives sont encore totalement inconnues ; les idées théoriques ne permettent, en effet, d'attribuer aucune valeur aux relations pondérales.

Pour vous faciliter une appréciation au moins superficielle des connaissances de l'époque, je vous citerai quelques-uns des corps alors connus : le soufre, le charbon, l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain et le plomb étaient certainement connus des peuples les plus anciens ; la découverte du mercure remonte au temps des Grecs ; au moyen-âge appartient celle de l'antimoine, du bismuth, du zinc ; celle de l'arsenic, du phosphore, du cobalt, du nickel, du platine, etc., date du règne du phlogistique ; Scheele, le phlogisticien le plus riche en découvertes, a trouvé le manganèse et le chlore. Les chaux métalliques, les oxydes, comme nous les nommons aujourd'hui, étaient considérées par les chimistes de ce temps comme différentes les unes des autres ; cependant Macquer croit pouvoir ramener cette diversité à l'expulsion plus ou moins complète du phlogistique ; il admet donc le même constituant terreux chez tous les métaux (11). Des terres qu'on ne pouvait ranger parmi les chaux métalliques, on connaissait la chaux, l'alumine, la magnésie ; Scheele découvrit la baryte. Les alcalis étaient distingués en alcalis caustiques et alcalis doux (carbonates) ; ceux-ci se transformaient en les premiers par absorption de la matière du feu. La potasse (car-

(11) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 143.

bonate) était utilisée dès les temps les plus reculés ; les Arabes ont peut-être su la rendre caustique au moyen de la chaux ; le salpêtre aussi était connu et servait à la fabrication de la poudre. La soude (carbonate) était déjà employée par les Egyptiens pour la production du verre (12) ; cependant c'est Stahl qui a le premier reconnu que l'alcali du sel marin est différent de celui de la potasse.

Parmi les acides alors connus, je citerai les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et acétique ; nous devons l'emploi de l'eau régale aux alchimistes arabes. Scheele a augmenté considérablement le nombre des acides organiques : il a trouvé les acides prussique, tartrique, malique, urique, lactique, citrique, oxalique, gallique ; nous lui devons aussi la découverte de l'acide fluorhydrique. On voit par là le grand nombre de sels dont on disposait au temps du phlogistique. Je n'insisterai pas davantage et je passe à la connaissance des gaz, qui présentent un intérêt d'autant plus grand que c'est leur étude qui a le plus contribué à la ruine du phlogistique.

Longtemps les différents gaz ont été considérés comme identiques à l'air atmosphérique, qui était lui-même regardé comme un élément ; c'est van Helmont qui le premier, vers le milieu du XVII^e siècle, crut à l'existence de gaz différents. Depuis cette supposition jusqu'à la connaissance précise d'un gaz nettement distinct de l'air, il s'écoule encore près d'un siècle, ce qui s'explique par la difficulté des manipulations. Les obstacles ont été surmontés principalement par les chimistes anglais Black, Cavendish et Priestley. Le premier étudia l'acide carbonique nommé alors *air fixe*, et il rectifia les vues qu'on avait alors sur les alcalis doux ou caustiques. Cette recherche est l'une des plus importantes de l'époque du phlogistique ; l'auteur, comme le fit plus tard Lavoisier, invoque les relations pondérales comme un argument essentiel. Cavendish a étudié les propriétés de l'hydrogène, et enfin Priestley a découvert l'oxygène, l'oxyde azoteux, l'oxyde de carbone, les gaz acide sulfureux, acide chlorhydrique, ammoniac et fluorure de silicium.

J'exposerai plus complètement dans une prochaine leçon la découverte de l'oxygène et la révolution qui en fut la conséquence; pour le moment, j'ajouterai quelques détails sur l'étude

(12) *Ibid.*, IV, 27.

de l'hydrogène par Cavendish et sur les modifications que ce savant et d'autres ont dû apporter à la théorie du phlogistique.

Cavendish préparait l'hydrogène au moyen du fer, de l'étain ou du zinc, qu'il dissolvait dans l'acide muriatique ; il étudia ses propriétés physiques et le reconnut tout à fait différent de l'air atmosphérique ; il le nomma *air inflammable*. Se basant sur le mode de préparation, il le déclara identique au phlogistique, ce qu'avait déjà fait Lémery (13). Priestley et Kirwan développèrent cette idée, le premier s'appuyant surtout sur sa propre observation que l'hydrogène réduit les chaux métalliques

Sous cette forme nouvelle, la théorie du phlogistique repose essentiellement sur les propositions suivantes : Si un métal est traité par un acide étendu, il se décompose en phlogistique libre (hydrogène) et en une chaux métallique qui se dissout dans l'acide. Si l'acide est concentré (ac. sulfurique ou acide nitrique), le phlogistique s'unit à l'acide et il en résulte un acide phlogistiqué (acide sulfureux ou acide nitreux). De même l'explication de la réduction des chaux métalliques par l'hydrogène était très simple : il y avait absorption de phlogistique et union avec la chaux, ce qui régénérait le métal.

Ces idées, auxquelles on ne peut dénier une certaine originalité, furent assez généralement acceptées par les phlogisticiens de l'époque ; c'était le dernier rayon de soleil qui réchauffait leur théorie, et le même homme qui lui avait rendu quelque vitalité apporta bientôt de nouvelles expériences qui devaient la faire succomber.

La théorie du phlogistique comprise dans le sens de Cavendish et Kirwan était d'ailleurs facile à déblayer. Elle explique la transformation des métaux en leurs chaux par les acides, transformation qui commençait à créer des difficultés à la théorie sous sa forme ancienne, mais elle ne rend pas compte des phénomènes véritables de la combustion. Où disparaissait le phlogistique, l'hydrogène lors de la calcination du métal ? Maintenant que les propriétés du phlogistique (hydrogène) étaient connues, il devenait facile de réfuter une assertion antérieure de Scheele (15), d'après laquelle, dans la combustion du soufre à

(13) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 152.
(14) *Ibid.*, I, 242.
(15) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 201.

l'air, celui-ci prenait le phlogistique et s'y combinait en diminuant de volume, et ainsi la théorie sous sa forme nouvelle n'était plus applicable à la classe des phénomènes pour l'explication desquels elle avait été créée.

Les faits qui devaient ruiner la théorie s'accumulaient d'année en année. En 1774, quelques mois avant la découverte de l'oxygène, Bayen trouva que l'oxyde de mercure se transforme en mercure sous l'action de la chaleur ; d'où venait le phlogistique nécessaire ? Bayen comprit l'importance de son expérience, et il déclara que l'oxyde de mercure était quelque chose de différent des chaux métalliques. En même temps il observa que la perte de poids éprouvée par l'oxyde de mercure dans sa réduction est égale au poids de l'air dégagé. Ce qui montre combien peu on fit attention en général à un fait si important, c'est l'opinion de Macquer, qui admettait que par oxydation et réduction successives d'un métal on devait trouver une perte de poids. Plus tard encore, lorsque Lavoisier commençait à entrer en lice contre la théorie du phlogistique, Macquer est d'abord troublé à la nouvelle que des faits importants viennent d'être découverts qui sont contraires à cette théorie ; mais il est sans inquiétude du moment qu'il ne s'agit que de relations pondérales (16).

D'autres chimistes, sans doute, pensaient autrement, et dans un rapport à l'Académie des Sciences de Paris, en 1762, Tillet, après avoir constaté de nouveau l'augmentation de poids dans la transformation du plomb en litharge, fait observer qu'on n'a encore donné aucune explication de ce fait surprenant et il espère que l'avenir donnera la solution de cette difficulté (17).

A mon avis, la théorie du phlogistique était inconciliable avec la connaissance de la composition de l'eau, et elle aurait dû être abandonnée, car déjà il existait une autre théorie parfaitement d'accord avec les faits.

Dix ou douze ans plus tard, on trouve encore des défenseurs de la doctrine de Stahl, ce qui prouve qu'il est bien difficile de se défaire des opinions régnantes, et montre combien les hommes sont conservateurs par nature ; cet exemple devrait au moins nous engager à mettre tout en œuvre pour secouer le joug de l'autorité en matière scientifique.

(16) Dumas, *Leçons*, p. 133.
(17) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 129.

Il fallut aussi beaucoup de temps à la doctrine de Lavoisier pour pénétrer en Allemagne. Nos ancêtres combattaient les idées qui venaient de la France révolutionnaire, et ce n'est que plus tard (vers 1795) qu'ils commencèrent à examiner ce qu'ils avaient d'abord repoussé avec énergie.

DEUXIEME LEÇON

CHANGEMENT DES IDÉES SUR LA COMBUSTION. — PRIESTLEY. — SCHEELE. — LAVOISIER. — CONSTANCE DE LA MATIÈRE.

Entre les années 1774 et 1794 se déroula une lutte qui devait être de la plus haute importance pour la Chimie : il ne s'agissait de rien moins que de délivrer cette science des chaînes que les philosophes grecs avaient imposées aux penseurs ; il s'agissait d'appliquer d'une façon suivie les principes de la méthode expérimentale et inductive d'investigation. Pour cela, il convenait de ne prendre pour base de toutes les déductions théoriques, de tous les raisonnements spéculatifs, que les résultats fournis par l'expérience et l'observation bien conduites ; il fallait extirper des intelligences les préjugés qu'y avait fait germer et grandir la méthode séculaire qui consistait à placer la spéculation au premier plan et à forcer l'observation à entrer tant bien que mal dans le système établi.

Ces vingt années ne sont pas marquées seulement par une série de brillantes recherches expérimentales, et, si elles ont eu pour la Chimie de si grandes conséquences, c'est qu'elles ont établi et fait adopter universellement un principe nouveau ; ce principe, qui est à la base de toutes nos expériences chimiques, est tellement entré dans nos conceptions scientifiques générales que tout écart nous en paraît inadmissible ; il nous faut aujourd'hui les plus grands efforts pour comprendre les travaux scientifiques auxquels manquerait cette base.

Bien que d'innombrables expériences soient d'accord avec ce principe de l'*indestructibilité de la matière,* nous devons être doublement circonspects avant de l'admettre comme une vérité absolue ; il faut éviter de nous abandonner à une foi aveugle, et,

quoi qu'il nous en coûte d'établir sans cette loi un édifice scientifique, nous ne devons pas oublier que, comme toutes les lois, elle n'est que l'expression des faits observés, et que nos observations ne sont pas exemptes d'erreurs ; pour cette raison nous ne devons pas exclure l'éventualité que dans l'avenir le principe lui-même ne puisse être abandonné (1). En attendant, nous devons considérer cette loi comme la plus grande conquête de la Chimie, comme l'une des colonnes les plus solides de la science de la nature ; de son établissement date l'ère nouvelle de la Chimie, la chimie moderne, notre chimie. Vous comprendrez donc que j'arrête votre attention d'une façon toute spéciale sur les années où cette loi a été exprimée et vérifiée pour la première fois, et que je vous présente un tableau détaillé des expériences de Lavoisier qui ont consacré l'exactitude du principe.

Certains voient dans la découverte de l'oxygène, qui a eu lieu à cette époque, mais non, comme on l'a dit, par l'effet du hasard, la cause puissante qui a renouvelé et revivifié notre science ; il n'en est pas ainsi, et l'histoire de la Chimie va vous le prouver. C'est Scheele et Priestley qui ont découvert l'oxygène, mais c'est Lavoisier qui est le réformateur de la Chimie. Je ne puis résister au désir de vous montrer que, même après la découverte de l'oxygène la théorie du phlogistique a pu se maintenir, et que Scheele et Priestley ont fait tous les efforts imaginables pour mettre les propriétés surprenantes de l'oxygène d'accord avec la phlogistique, dont l'existence n'avait jamais été démontrée.

Priestley obtint le gaz oxygène le 1er août 1774 ; il l'isola et étudia ses propriétés ; Scheele avait fait la même découverte quelques mois auparavant (2), de sorte que c'est à lui qu'appartient la priorité ; toutefois Priestley ayant publié ses observations le premier, c'est lui qu'on regarde généralement comme l'inventeur de l'oxygène. Tous deux employaient presque la même méthode de préparation ; ils obtenaient le gaz au moyen

(1) Les expériences récentes de LANDOLT, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 55, 589 (1906), pourraient être interprétées dans ce sens si l'on n'admet pas avec cet auteur que la matière puisse être réduite en particules assez fines pour traverser le verre.

(2) NORDENSKIOELD, *Carl Wilhelm Scheele, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.* Stockholm, Norstedt u. Sœner.

de l'oxyde de mercure, du bioxyde de manganèse, du minium, du salpêtre, etc. Lavoisier a aussi écrit un mémoire sur le même sujet ; mais Priestley dit avoir auparavant communiqué sa découverte à Lavoisier (3), (4), ce dont celui-ci ne parle pas. Il est regrettable, mais il semble malheureusement démontré, que Lavoisier ait à plusieurs reprises cherché à s'approprier les mérites des autres. Je n'insiste pas sur ce point, qui ne me paraît pas essentiel pour l'histoire de la chimie. La personnalité des hommes appartient à leur époque ; leurs œuvres sont à l'histoire. Lavoisier a payé de sa vie des fautes qu'il avait pu commettre et d'autres dont il était innocent ; ses contemporains l'ont jugé ; la postérité ne doit se souvenir de lui qu'avec admiration et respect.

Ce qui doit nous intéresser ce sont les différentes conceptions, que la découverte de l'oxygène a suggérées à son inventeur.

Priestley, l'admirateur du hasard, auquel il se croyait redevable de ses plus grandes découvertes (5), pour qui chaque expérience nouvelle était une source de surprises (6), décrit en détail la façon dont il a préparé l'oxygène et étudié ses propriétés. Il reconnaît que dans ce gaz la combustion se fait mieux que dans tout autre ; il admet aussi que la propriété que possède l'air atmosphérique d'entretenir la combustion et la respiration est due au gaz qu'il a découvert ; il trouve que ce gaz est absorbé par l'oxyde d'azote, d'où il tire un moyen de déterminer la quantité d'oxygène contenue dans un mélange gazeux. Mais quelle conclusion tire-t-il de ces faits ? Comment explique-t-il ces phénomènes ? Selon lui, quand un corps brûle, son phlogistique doit se dégager (7) mais il faut pour cela que ce dernier se trouve en présence d'un autre corps avec lequel il puisse se

(3) Priestley, *The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted.*

(4) Thorpe, *Essay on historical chemistry.* London, 1902.

(5) Priestley écrit : Nous devons plus au hasard, ou, pour parler d'une façon philosophique, à l'observation de faits provenant de causes inconnues, qu'à notre intention propre ou qu'à des théories préconçues. (Comp. Thorpe, *Essays on historical chemistry.* London, 1902).

(6) Priestley, *Experiments and Observations on different kinds of air.* Birmingham, 1790 ; vol. II, 102, 110, 113, etc.

(7) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, I, 242.

combiner. La combustion est possible dans l'air ; l'air peut donc absorber du phlogistique, mais en quantité limitée, car au bout de quelque temps il devient incapable d'entretenir la combustion, il est saturé de phlogistique. Dans le gaz découvert par Priestley, les corps brûlent mieux que dans l'air ordinaire parce que c'est de l'*air déphlogistiqué* ; c'est le nom proposé par Priestley pour ce nouveau gaz ; l'air privé de phlogistique est plus apte à en reprendre que l'air ordinaire. L'azote qui reste après que l'oxygène a été absorbé et que Priestley sait être incapable d'entretenir la combustion et la respiration, est de l'air saturé de phlogistique ; c'est *l'air phlogistiqué*. Pour Priestley, l'existence de l'oxygène n'est pas un motif pour rejeter le phlogistique, qu'il défendra jusqu'à la fin de sa vie. Même au commencement du XIX^e siècle, alors que la plupart des chimistes avaient abandonné la théorie du phlogistique, il écrit d'Amérique, où ses principes religieux l'avaient forcé à fuir, des lettres qu'il adresse à l'Académie des Sciences de Paris et dans lesquelles il demande avec instance qu'on se donne la peine de refuter ses théories (8).

« Si un corps brûle dans l'air, celui-ci se trouve déphlogistiqué » ; brûlons du phosphore dans l'air, nous obtenons de l'acide phosphorique (ou phosphoreux) et de l'azote ; l'air phlogistiqué reste ; mais si nous brûlons du charbon ou une bougie, nous obtenons un gaz non comburant contenant de l'acide carbonique et en partie absorbable par un alcali ; c'est donc un air déphlogistiqué ayant des propriétés différentes de celles du précédent. Si nous brûlons du phosphore dans l'air déphlogistiqué, il ne reste aucun gaz ; l'air phlogistiqué disparaît. — Vous voyez les contradictions auxquelles devait conduire le système de Priestley, si on l'appliquait aux faits connus à cette époque. Priestley ne voyait pas ces contradictions parce que ses connaissances en chimie étaient assez restreintes (9), qu'il n'attachait aucune importance aux résultats obtenus par les autres, et parce que, lorsqu'il avait adopté une idée, il la défendait avec la plus tenace opiniâtreté.

Quelles étaient les idées théoriques de Scheele sur l'oxygène ? Scheele est l'idéal du chimiste expérimental ; il a découvert une

(8) DUMAS, *Leçons de phil. chim.*, p. 115.
(9) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, I, 239

multitude de corps ; avec les moyens les plus restreints, il a effectué les recherches les plus difficiles ; il possédait à un tel degré le don de l'observation que dans tous ses nombreux travaux, c'est à peine si l'on a pu relever une erreur ; contrairement à ce qui se remarque souvent chez les plus habiles expérimentateurs, Scheele ne voit pas qu'une moitié des choses, mais il saisit la totalité et les détails des phénomènes, il sait les décomposer, les analyser, et pour lui toute expérience est une mine de découvertes. Avec toutes ces précieuses qualités, quel progrès d'ordre philosophique a-t-il fait faire à notre science ? Un bien faible, je suis malheureusement forcé de l'avouer. Ses idées générales sont si confuses que c'est à regret que j'entreprends de vous les exposer. Il les a consignées principalement dans un petit ouvrage sur « *l'air et le feu* ».

Il est d'autant plus difficile de les bien saisir qu'elles sont basées sur une substance inconnue, le phlogistique, auquel il attribue toutes les propriétés possibles, de sorte qu'on serait tenté de l'identifier, tantôt avec un des éléments que nous connaissons, tantôt d'en faire un milieu semblable à celui que les physiciens nomment l'éther. Parfois il semble que Scheele souscrive à la théorie de Cavendish et Kirwan et considère le phlogistique comme étant l'hydrogène (10) ; mais cela ne concorde plus avec beaucoup d'autres conceptions de ce chimiste. En général, le phlogistique est pour lui une substance ténue, légère, capable de traverser les parois des vases. Il considère l'oxygène comme une combinaison de l'eau avec une matière saline hypothétique (11), combinaison ne devant contenir que peu de phlogistique.

Dans la combustion, le phlogistique du corps combustible se dégage sous forme de chaleur et de lumière avec la substance hypothétique contenue dans l'oxygène, il reste l'autre partie constituante du corps combustible, une chaux métallique par exemple, combinée avec l'eau de l'oxygène. — L'hydrogène est pour Scheele du phlogistique presque pur, contenant cependant un peu de cette substance hypothétique (chaleur) qui existe dans l'oxygène. Quand l'hydrogène brûle avec l'oxygène, l'eau se sépare de sa prétendue combinaison, et à l'hydrogène, combi-

(10) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, I, 262.
(11) *Ibid.*, I, 261.

naison supposée de phlogistique et d'un peu de matière calorifique, s'unit la matière calorifique de l'oxygène pour former de la chaleur et de la lumière. Il suffit donc d'ajouter à l'hydrogène cette matière hypothétique pour en faire de la chaleur et de la lumière.

Les idées de Schcele sont en contradiction avec toutes les relations pondérales, ce dont il se souciait d'ailleurs très peu. D'après lui, une chaux métallique, par exemple, devrait avoir un poids moindre que la somme des poids du métal et de l'oxygène, puisque le phlogistique du premier et la matière calorifique du second se sont dégagés à l'état de chaleur et de lumière. Scheele admettait une matière calorifique pondérable ; cette matière, qui joue un grand rôle dans ses considérations, est en contradiction avec les expériences de Boerhave (voir p. 7), de sorte que les vues théoriques de Scheele ressemblent beaucoup plus à celles des chimistes qui voulaient maintenir à tout prix la doctrine de Stahl qu'à celles des savants qui, exempts de préjugés, ne cherchent que l'explication des faits observés. Je ne vous en parlerai pas plus longuement, car j'ai hâte d'étudier avec vous les idées et conceptions de Lavoisier, qui sont intelligibles pour tous, car elles forment encore la base de la Chimie moderne.

Vous n'attendez pas de moi que je vous énumère et vous expose tous les travaux de cet investigateur génial ; ce serait dépasser les bornes de l'aperçu historique que je me propose de vous faire ; toutefois l'importance de l'homme, hors pair au milieu de ses contemporains, exige une étude spéciale de ses travaux. Ce qui met les travaux de Lavoisier au-dessus de ceux de tous les chimistes de son époque, c'est la considération des relations quantitatives, qui deviennent chez lui une sorte de critérium décisif des phénomènes. Déjà avant Lavoisier, et c'est à dessein que je vous le rappelle, Rey, puis Hooke et Mayow, avaient tourné leur attention vers l'augmentation de poids dans la combustion (12). Les idées théoriques qu'ils ont formulées sont très voisines de la véritable explication du phénomène ; c'est

(12) B. Menchoutkine a prouvé récemment que Lomonossof avait exprimé dès 1756 des idées analogues à celles que Lavoisier a exprimées plus tard sur l'augmentation de poids dans la combustion [Voir *Journ. de la Soc. Chim. Russe*, 1904, 2^e p., p. 271 (T)]

Mayow qui approche le plus de la vérité. Pour lui, la condition essentielle de la combustion est la présence dans l'air d'un *spiritus nitro-aereus,* qui dans la calcification d'un métal s'unit à ce dernier. Le nom d'esprit nitro-aérien rappelle que cette substance existe dans l'air et dans le nitre. Pour une combustion, les particules combustibles, qu'il appelle *particulae sulphureae,* ne suffisent pas, il faut encore l'esprit nitro-aérien, dont l'absorption explique l'augmentation de poids observée (13). Vous voyez par l'établissement de la théorie du phlogistique et l'accueil qui lui fut fait combien peu ces idées furent comprises.

Bien que Lavoisier ne puisse plus prétendre à la priorité de l'explication du phénomène de la combustion, il n'a pas cependant emprunté sa manière de voir à ces chimistes, dont les œuvres étaient peu répandues et pas du tout remarquées. Ce qui constitue la supériorité de Lavoisier, c'est qu'il n'a pas seulement exprimé une idée pouvant servir à l'explication de quelques phénomènes, mais qu'il a établi la généralité du principe de la conservation de la matière, et que ce principe, il l'a vérifié, la balance à la main, dans une série de brillantes recherches. Il a montré ainsi qu'il n'était pas seulement un esprit spéculatif, mais un profond penseur et un travailleur acharné, qui soumettait sa manière de voir au contrôle d'expériences aussi ingénieusement conçues qu'habilement exécutées, et où il puisait toujours de nouvelles inspirations.

On ne peut soutenir, du moins je ne l'ai pas lu dans ses œuvres, qu'il ait posé en axiome le principe de l'indestructibilité de la matière ; mais il a discerné la vérité de cette loi ; sans cela, pourquoi aurait-il fait construire pour son premier travail « *sur la transformation de l'eau en terre* », une balance dépassant en précision tout ce qu'on avait fait jusque-là dans ce genre d'instruments ? Il a reconnu la vérité du principe, mais il ne l'énonce pas *a priori* ; c'est par des faits et non par des paroles, qu'il entend la démontrer ; c'est pourquoi il attend l'occasion favorable. De même pour attaquer le phlogistique, il avait temporisé jusqu'au moment où un seul coup de poing suffisait pour renverser ce château de cartes qui n'était plus maintenu que par des préjugés déjà en décomposition. Aussi, n'est-ce que çà et là dans ses œuvres que nous trouvons exprimées

(13) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, III, 131.

ses idées sur cette proposition fondamentale, et seulement lorsqu'il lui faut donner des raisons en faveur d'une opinion qu'il n'a pu encore appuyer sur des expériences complètes et décisives. Par exemple, dans son premier mémoire sur la composition de l'eau, qu'il trouve composée d'hydrogène et d'oxygène, il voudrait bien prouver que le poids de l'eau est égal à la somme des poids des gaz composants, ce qu'il n'a pas encore établi par l'expérience ; cela doit être, pense-t-il, car le tout doit être égal à la somme de ses parties (14), et, dans cette combustion, il ne se fait que de l'eau. Il s'agissait de la priorité de cette découverte, qu'on attribue avec raison à Cavendish et non à Lavoisier. Ce dernier, avant ses expériences, avait eu connaissance du travail de Cavendish, ainsi qu'il résulte d'une lettre de Blagden (15) et d'une note de Laplace adressée à de Luc (16), et il se hâte de publier ses résultats. C'est ainsi qu'il nous a donné connaissance d'un principe qui depuis longtemps lui avait apparu clairement, mais que peu de chimistes étaient disposés à adopter. Plus tard, il s'exprime d'une façon plus précise : « On peut, dit-il, mettre dans une équation algébrique les substances employées et les produits obtenus, ce qui permet de calculer l'un des termes, s'il est inconnu (17) ». C'est la première idée de ces équations chimiques dont nous faisons journellement usage. Très nettes et précises sont aussi les remarques que fait Lavoisier au sujet de la fermentation alcoolique ; il écrit : « Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe, que dans toute opération il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ».

Mais n'anticipons pas sur le développement des idées de ce grand penseur ; suivons-le, au moins d'une façon générale, à partir de ses premières expériences, car on peut dire que ce développement est celui de la chimie de cette époque.

Le premier travail de Lavoisier traite de la transformation de

(14) Lavoisier, *Œuvres*, II, 339.

(15) Grell, *Annalen*, I, 58.

(16) Kopp, *Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers*, 271.

(17) Dumas, *Leçons de phil. chim.*, p. 157.

(18) Lavoisier, *Traité élém. de Chimie*, 2e éd. I, 140, Paris, 1793 ; voir aussi Lavoisier, *Œuvres*, I, 105.

l'eau en terre (19) ; il montre l'erreur de cette opinion alors généralement répandue. Il est intéressant de suivre l'auteur dans son expérience. Il enferme une quantité pesée d'eau dans un de ces vases de verre connus sous le nom de pélicans, et dont le col porte un tube recourbé qui vient s'ouvrir dans la panse. Il pèse le vase vide, puis contenant de l'eau, pèse même le tout après l'avoir bouché avec un bouchon de verre, puis il soumet l'eau à une sorte de distillation, qu'il prolonge pendant cent jours; la formation de terre commence au bout d'un mois, mais il continue la distillation jusqu'à ce que la quantité de terre formée soit suffisante. Alors il pèse l'appareil de nouveau et constate que le poids n'a pas changé, d'où il conclut que la matière du feu n'a pas pénétré dans le vase, sans quoi, pense-t-il, le poids aurait dû augmenter. Il ouvre le vase, pèse l'eau et la terre formée ; le poids a augmenté, mais celui du vase a diminué. Ce fait le conduit à admettre que le verre a été attaqué par l'eau et que la production de terre résulte non d'une transformation de l'eau, mais d'une décomposition du verre. Ses conclusions découlent logiquement de l'expérience, mais il ne se laisse pas aveuglément dominer par elles. Il trouve que l'augmentation de poids de l'eau est de quelques grains supérieure à la diminution de poids du verre. Un autre aurait peut-être conclu à la formation de matière dans cette opération ; au contraire, Lavoisier explique ce fait par une erreur d'expérience, et quelque hasardée que fût cette opinion pour l'époque, elle montre que son auteur part de conceptions nettes et sait faire la critique de ses propres expériences ; toutes les expériences ultérieures en ont confirmé l'exactitude.

De son côté, Scheele (20) s'occupait vers la même époque de recherches analogues et arrivait aux mêmes résultats ; mais combien différente est la manière dont le chimiste suédois dispose ses expériences ! Il analyse la terre et trouve qu'elle est formée des mêmes substances que le verre dans lequel on a chauffé l'eau.

Un mémoire ultérieur de Lavoisier traite de l'augmentation de poids dans la combustion. En 1772, Lavoisier déposa à l'Académie des Sciences de Paris un pli cacheté dans lequel il dé-

(19) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 1.
(20) DUMAS, *Leçons*, p. 129.

montre que les produits de la combustion du soufre et du phosphore sont plus lourds que ces derniers corps, ce qu'il attribue à l'absorption de l'air, car l'oxygène n'était pas encore découvert (21). Dans son étude sur la calcination de l'étain, il chauffe le métal dans un vase clos pesé avant et après l'expérience (22), il ne trouve aucune variation de poids, d'où il conclut qu'aucune matière du feu n'a été absorbée ; de plus il montre que le métal a augmenté de poids de la quantité dont l'air a diminué.

Dès que l'oxygène est découvert, Lavoisier répète les expériences de Priestley et de Scheele, mais ses conclusions s'écartent absolument de celles de ces deux chimistes ; il était préparé à cette découverte, qui devient pour lui la base d'une nouvelle théorie. Il reconnaît aussitôt que l'oxygène est la portion de l'air qui dans la combustion s'unit au corps combustible ; il le nomme « *air éminemment pur* ». Dans le même mémoire il démontre que l'*air fixe* est une combinaison du charbon avec cet air pur, et que ce dernier est aussi contenu dans le salpêtre (23).

Quelques années plus tard, en 1777, il établit une théorie complète de la combustion (24).

Il dit :

1° Dans toute combustion il se dégage de la chaleur et de la lumière ;

2° Les corps ne brûlent que dans l'air pur (*air éminemment pur*) ;

3° Ce dernier est consommé dans la combustion et l'augmentation du poids du corps brûlé est exactement égale à la diminution du poids de l'air ;

4° Le corps brûlé est ordinairement changé en un acide par sa combinaison avec l'air pur ; dans les mêmes conditions, les métaux se transforment en chaux métalliques.

Cette dernière proposition, dont nous verrons l'importance lorsque nous parlerons des acides, Lavoisier cherche encore à la démontrer dans un mémoire sur la composition de l'acide nitrique (25). Il indique la quantité d'oxygène mais non la

(21) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 103
(22) *Ibid*., II, 105.
(23) *Ibid*., II, 125
(24) *Ibid*., II, 226
(25) *Ibid*., II, 129.

quantité d'azote. Quelques années après, en 1785, Cavendish a établi la composition de l'acide nitrique en le produisant au moyen d'un mélange d'azote et d'oxygène dans lequel il faisait jaillir une série d'étincelles électriques (26).

Lavoisier montra ensuite que l'acide carbonique est formé de carbone et d'oxygène, l'acide sulfurique de soufre et d'oxygène, l'acide phosphorique, de phosphore et d'oxygène, l'acide nitrique serait composé d'*air nitreux* et d'oxygène ; de plus, il fit voir qu'en traitant le sucre par de l'acide nitrique, c'est-à-dire en lui fournissant de l'oxygène, on obtient un acide, et il en conclut que l'air déphlogistiqué de Priestley doit contenir le principe qui entre dans la constitution des acides. (*Principe acidifiable, principe oxygine*) (27). Dès lors, il considère tous les acides comme formés d'une base, d'un radical et de ce principe oxygine. Son « *air pur* », outre ce principe, contient encore la « *matière de chaleur* ».

Il est certainement remarquable d'entendre Lavoisier parler d'une matière du feu, expression qu'il remplace plus tard par le mot « *calorique* », et dont je vais vous expliquer la signification.

La «*matière du feu* » n'a pas de poids. Lavoisier le montre en brûlant du phosphore en vase clos ; de la chaleur devient libre, mais il n'y a aucune perte de poids (28). Ensuite il fait congeler de l'eau aussi dans un espace clos, et ne trouve là non plus aucune perte de poids ; il sait d'ailleurs par ses propres expériences que de la chaleur est devenue libre ; il se croit donc autorisé à admettre que la chaleur est impondérable. Vous aurez une notion plus précise de ce que Lavoisier entend par *matière du feu* lorsque je vous aurai exposé ses vues sur la constitution de la matière ; je les emprunte à ses « *Réflexions sur le phlogistique* » (29). Selon lui, la matière est formée de particules qui ne sont pas en contact, autrement on ne pourrait comprendre la contraction par le froid (30) ; le calorique comble les vides compris entre ces particules ; plus un corps est chaud,

(26) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, III, 231.
(27) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 248.
(28) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 619.
(29) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 623.
(30) Comp. aussi LAVOISIER, *Traité de Chim.*, p. 1, etc.

plus il contient de calorique. Mais pour une même élévation de température, tous les corps n'absorbent pas la même quantité de calorique c'est ce que Lavoisier a démontré dans ses recherches sur les chaleurs spécifiques, qu'il a exécutées en collaboration avec Laplace (31), recherches dont je ne parlerai pas ici, non plus que de celles qu'il a faites sur la chaleur de combustion (32) — Lavoisier sait que par absorption de chaleur la glace se transforme en eau et l'eau en vapeur ; ce serait donc les gaz qui, de tous les corps, contiendraient le plus de chaleur. C'est ce qu'il faut entendre lorsqu'il dit que son « *air éminemment pur* » est formé du principe oxygine et de calorique. Dans la combustion, le premier s'unit au corps combustible et le calorique devenant libre produit de la chaleur et de la lumière.

Ce qui caractérise parfaitement le point de vue de Lavoisier, c'est la proposition suivante (33) : « *La chaleur est le résultat des mouvements invisibles des molécules, elle est la somme des produits des masses par les carrés des vitesses* ». Elle est en parfaite concordance avec les principes de la théorie mécanique de la chaleur. Quoique moins rigoureusement exactes, les idées de Lavoisier sur la chaleur qui devient libre dans la combustion sont cependant très intéressantes. Il dit (34) : « Quand un corps solide (phosphore) brûle dans un gaz (oxygène), le produit de la combustion (acide phosphorique) est solide, et la chaleur devenue libre s'explique par la condensation que le gaz a éprouvée pour passer à l'état solide ». Si le produit de la combustion est gazeux, Lavoisier cherche à expliquer le dégagement de chaleur par la variation de la chaleur spécifique. Il établit qu'en général la chaleur dégagée est la plus grande dans le cas où la combinaison de deux gaz fournit un corps solide. — Son explication du froid produit par la dissolution d'un sel dans l'eau montre de quelle manière rigoureuse il savait appliquer ces principes. Il admet comme nous que c'est le changement de l'état d'agrégation qui est cause de l'absorption de chaleur (35). Il montre, de plus, que la chaleur dégagée lors du mélange de l'acide sul-

(31) Lavoisier, *Œuvres*, II, 289.
(32) *Ibid.*, II, 318 et 724
(33) Lavoisier, *Œuvres*, II, 285.
(34) *Ibid.*, II, 647.
(35) Lavoisier, *Œuvres*, II, 654

furique avec l'eau s'accompagne d'une diminution de volume ; cette diminution est maximum en même temps que la chaleur dégagée. Ici la théorie et l'expérience sont parfaitement d'accord.

Mais il est inutile d'approfondir davantage ces théories qui sont en grande partie du domaine de la physique ; revenons aux travaux d'ordre purement chimique.

Lavoisier est partisan de la définition de l'élément donnée par Boyle (36), et à laquelle nous sommes restés fidèles. Un élément est pour lui une substance qu'on ne peut plus décomposer (37). Helmholtz a montré la signification de cette définition et fait ressortir l'importance de la notion de l'élément dans l'étude de toutes les sciences naturelles (38).

C'est Lavoisier qui le premier considéra les métaux comme des corps simples. Dans un long mémoire (39), il combat l'opinion régnante qui admet dans les métaux l'existence du phlogistique. Ces intéressantes discussions, qui contenaient l'anéantissement du système ancien, parurent vers la fin de sa courte et brillante carrière scientifique ; au début, il ne pouvait donner l'explication d'une série de phénomènes qui étaient d'accord avec la théorie du phlogistique de Kirwan ; je veux dire la façon de se comporter des métaux vis-à-vis des acides, le dégagement d'hydrogène et les réductions effectuées par Priestley au moyen de ce gaz. C'est seulement après que la composition de l'eau eût été établie par Cavendish, Watt et Lavoisier lui-même (40) que, comme le rapporte Lavoisier (41), l'idée vint à Laplace que, dans la dissolution d'un métal par un acide, l'eau est décomposée, l'hydrogène se dégage et l'oxygène s'unit au métal en formant un oxyde.

Alors les phénomènes de réduction deviennent clairs : l'hydrogène s'unit à l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau et le

(36) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, II, 275.

(37) *Nomenclature chim.*, p. 16.

(38) *Tageblatt der Naturforscherversammlung in Innsbrück*, 1869, p. 37.

(39) Lavoisier, *Œuvres*, II, 623.

(41) Sur la part de chacun dans cette importante découverte, voir Kopp, *Ueber die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers*, 1875.

(42) Lavoisier, *Œuvres*, II, 342.

métal reste. Lavoisier démontre ces propositions par une série d'expériences excellentes, et ses recherches sur la décomposition de l'eau sont particulièrement intéressantes (42). Il fait passer la vapeur d'eau sur un poids déterminé de copeaux de fer chauffés au rouge et recueille l'hydrogène dans un eudiomètre. Ici encore tout est pesé ; l'eau, l'hydrogène et l'augmentation de poids du fer. De cette façon il réussit à trouver la composition quantitative de l'eau, ce qui, avec la détermination de la composition quantitative de l'acide carbonique qu'il a réalisée ensuite (43), forme le point de départ de ses travaux sur l'analyse organique (44). Laissez-moi vous donner quelques détails sur ces expériences ; bien que les résultats n'en soient plus exacts, les méthodes sont si importantes que je ne puis les passer sous silence.

Dans une cloche reposant sur le mercure et contenant un volume mesuré d'oxygène, Lavoisier introduit une coupelle contenant un morceau de charbon pesé, ainsi qu'une trace de phosphore et d'amadou ; au moyen d'un fil de fer incandescent et recourbé, il allume le phosphore, dont la flamme se communique à l'amadou et au charbon. Lorsque la combustion a cessé, il retire la coupelle, la pèse de nouveau et trouve ainsi le poids de charbon brûlé ; il mesure le volume de gaz de la cloche, absorbe l'acide carbonique par un alcali et mesure le gaz restant De cette façon, il obtient les volumes de l'acide carbonique formé et de l'oxygène absorbé, et il possède toutes les données nécessaires pour calculer la composition de l'acide carbonique.

Il utilise cette composition pour l'analyse des corps organiques, comme l'alcool, l'huile, et la cire. Auparavant il s'était assuré que dans la combustion de ces substances il ne se forme que de l'eau et de l'acide carbonique, d'où il conclut avec raison qu'elles ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Pour la détermination de leur composition quantitative, Lavoisier se sert d'un appareil analogue à celui qui vient d'être indiqué. Par exemple, il introduit sous la cloche une lampe à alcool, qu'il pèse avant et après l'expérience ; il déter-

(40) Lavoisier, *Œuvres*, II, 360.
(43) *Ibid.*, II, 403.
(44) *Ibid.*, II, 586.

mine en outre les quantités d'acide carbonique formé et d'oxygène absorbé, d'où il calcule la composition de l'alcool.

Je terminerai ici les considérations sur les travaux de Lavoisier. Je n'ai pu vous donner qu'une appréciation superficielle de ses mérites ; ce n'est que par une étude approfondie de son œuvre que vous pourrez vous faire une idée complète de son étendue et que vous pourrez comprendre ce que notre science doit à sa grande intelligence. Il y a des domaines de son activité que je n'ai pas même mentionnés, par exemple, ses travaux sur la respiration, dont je dois cependant vous dire quelques mots. Déjà Priestley savait que l'oxygène est nécessaire à la respiration (45). Lavoisier montre que ce gaz est utilisé dans les poumons pour former de l'acide carbonique et de l'eau, et il assimile ce phénomène à une combustion qui fournit à l'homme la chaleur nécessaire à l'existence (46). Il démontre que l'acide carbonique a emprunté son carbone au sang, au corps de l'homme, que par la respiration nous nous brûlons en quelque sorte et que nous nous consumerions si nos aliments ne venaient remplacer ce que nous avons brûlé. Comme il a reconnu par des expériences spéciales que lorsqu'on déploie une plus grande activité la respiration devient plus intense et que, par conséquent, la dépense de carbone augmente, il arrive à cette conclusion que le pauvre, obligé de travailler, dépense plus de carbone que le riche oisif ; cependant celui-ci, en vertu de la malheureuse répartition des biens, plus heureux que le pauvre ouvrier, répare une dépense moindre par une nourriture meilleure. C'est pourquoi il invite la société à remédier à cet état de choses par ses institutions, à améliorer le sort de la classe pauvre, et, de cette façon, à corriger autant que possible les inégalités sociales qui en apparence ont leurs bases dans la nature. Il termine cette savante dissertation par ces paroles : « Il n'est pas indispensable d'être fonctionnaire de l'Etat pour participer à l'organisation de celui-ci, pour mériter la reconnaissance des hommes et payer son tribut à sa patrie. Le naturaliste dans son laboratoire remplit aussi des fonctions patriotiques ; il peut par ses travaux diminuer les douleurs et les maladies de l'humanité, augmenter son bien-être et son bonheur, et s'il réussit, par

(45) Voir p. 17.
(46) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 331.

quelque voie nouvelle qu'il ouvre à la science, à prolonger de quelques années, voire de quelques jours, la vie moyenne de l'homme, il a le droit d'être compté au nombre des bienfaiteurs du genre humain ».

Son époque a mal récompensé ses efforts. Quatre ans plus tard, en 1794, sa tête tombait par ordre du tribunal révolutionnaire.

TROISIEME LEÇON

NOMENCLATURE CHIMIQUE. — TABLES D'AFFINITÉ. — IDÉES DE BERTHOLLET. — CONTROVERSE SUR LA CONSTANCE DE LA COMPOSITION.

Vous comprenez maintenant comment une ère nouvelle date de Lavoisier, et pourquoi on l'appelle le Réformateur de la Chimie ; car vous savez ce qu'étaient les vues théoriques avant lui et ce qu'elles étaient à sa mort.

Il a vécu assez pour assister au triomphe de ses idées et les voir généralement acceptées, au moins en France ; en Angleterre et en Allemagne, où ses ouvrages furent traduits, elles gagnaient continuellement du terrain, de sorte qu'on peut dire que dès le commencement du XIX^e^ siècle le phlogistique avait disparu de la science.

Lavoisier n'a pas seulement renversé l'ancienne théorie, son grand mérite est d'en avoir édifié une nouvelle à la place ; il est peut-être utile d'en rassembler ici les propositions essentielles :

1° Dans toutes les réactions chimiques, la forme seule de la matière est changée, la quantité reste constante ; on peut par conséquent écrire par une équation algébrique l'égalité de la quantité de matière employée et de la quantité des produits obtenus ; en vertu de cette égalité, on peut, si l'un des termes est inconnu, le calculer ;

2° Dans la combustion, le corps combustible s'unit à l'oxygène et il en résulte en général un acide ; la combustion des métaux forme des chaux métalliques ;

3° Tous les acides contiennent de l'oxygène uni à une base ou radical, comme dit Lavoisier, qui chez les corps inorganiques

est le plus souvent un corps simple, mais qui chez les corps organiques est composé de carbone et d'hydrogène et quelquefois contient aussi du soufre ou du phosphore.

Comparez ces propositions avec les doctrines des phlogisticiens, avec les théories qui régnaient avant Lavoisier et vous comprendrez la réforme que ce génie a fait subir à notre science. On a commencé à penser autrement en chimie et les faits alors connus apparurent sous un nouveau jour ; on était en quelque sorte obligé de les traduire pour les comprendre, et bientôt l'on reconnut que la nouvelle conception réclamait une langue nouvelle . le besoin d'une nomenclature chimique se faisait sentir.

Je passerai sous silence les tentatives qui avaient été faites avant cette époque pour créer un mode uniforme de dénomination des corps ; elles n'ont donné aucun résultat digne de remarque ; elles ont d'ailleurs eu lieu pendant une période que je ne puis considérer ici que superficiellement. Cependant je dois vous dire que Bergmann s'est adressé à plusieurs reprises à des chimistes français, afin d'essayer d'établir un mode uniforme de dénomination des corps. C'est peut-être incité par son exemple que Guyton de Morveau vint à Paris en 1772, présenter à l'Académie des sciences un projet de nomenclature chimique. Ce projet renfermait beaucoup de nouveau et de bon ; toutefois il ne put obtenir l'approbation des plus éminents chimistes de l'époque, parce qu'il supposait l'existence du phlogistique, que Lavoisier combattait déjà avec ardeur. Lavoisier parvint à rallier Guyton à ses idées, celui-ci voulut bien remanier son système, et en collaboration avec Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, en 1787, il fit paraître sa « Nomenclature chimique ». Comme les principes de notre langue chimique actuelle y sont contenus, qu'elle est encore la base de notre méthode de dénomination, je crois devoir vous en donner l'essentiel.

Les corps sont divisés en éléments et en corps composés ou combinaisons. Aux premiers appartiennent toutes les substances qu'on ne peut pas décomposer en corps plus simples ; on en a fait cinq classes. La première comprend ces corps qui sont très répandus et présentent le caractère de simplicité le plus accentué ; tels sont : 1° la chaleur (calorique) ; 2° la lumière ; 3° l'oxygène ; 4° l'hydrogène ; 5° l'azote. La seconde classe comprend les *bases acidifiables* ou principes radicaux des acides, comme le soufre, le phosphore, le carbone, etc. La troisième

renferme les métaux, la quatrième les terres, et la cinquième les alcalis, qui alors n'avaient pas encore été décomposés. Les noms des substances des seconde, troisième et quatrième classes n'ont pas en général été changés ; les trois alcalis connus ont été appelés potasse, soude et ammoniaque (1). Pour tous ces corps qui, à l'exception de l'ammoniaque, étaient considérés comme simples, les auteurs observent le principe de les désigner par un seul mot.

Après les éléments viennent les *radicaux,* substances que l'on considérait comme décomposables, mais qui présentent certaines ressemblances avec les corps simples.

Il y a ensuite les corps binaires, composés de deux éléments. A ce groupe appartiennent d'abord les acides qui, d'après la théorie de Lavoisier contiennent tous de l'oxygène. Leur nom est formé de deux mots, dont l'un, le mot *acide,* commun à tous, indique leur nature acide ; l'autre mot est un nom spécifique dérivé du nom de l'autre élément ou radical ; par exemple, *acides sulfurique, carbonique, phosphorique, azotique,* etc. Deux acides contenant le même élément ou radical sont distingués par les terminaisons du nom spécifique ; pour les acides moins riches en oxygène cette terminaison est *eux* ; par exemple, *acides sulfureux, azoteux,* etc. (2). On a donné à l'esprit de sel le nom d'*acide muriatique* ; on y supposait la présence de l'oxygène, qui devait être en plus grande quantité encore dans le chlore, l'*acide muriatique oxygéné* (3).

On a formé d'une façon analogue les noms du second groupe des corps binaires, des combinaisons oxygénées basiques ; on a créé pour eux la dénomination générale d'*oxydes,* et on fait suivre ce mot du nom spécifique au génitif : *oxyde de zinc, oxyde de plomb,* etc.

Les autres composés binaires, divisés en composés du soufre, du phosphore, du carbone, etc., ont reçu les noms génériques de *sulfures, phosphures, carbures,* etc.

Les combinaisons des métaux entre eux sont appelées des *alliages,* toutefois pour les combinaisons du mercure avec un autre métal, on a conservé le nom d'*amalgames.*

(1) *Méthode de Nomenclature chimique,* Paris, 1787, p. 67.
(2) *l. c.,* p. 85.
(3) *l. c.,* p. 87.

Des composés ternaires il n'y a que les sels à mentionner. Leur nom générique est formé de celui de l'acide qu'ils contiennent ; ils s'appellent *sulfates, nitrates, phosphates*, etc., la terminaison *ate* est remplacée par *ite*, lorsque l'acide du sel, au lieu d'être riche en oxygène, est pauvre en cet élément ; on fait suivre ce nom de celui de la base ; exemple : *sulfate de zinc, de baryte*, etc. Si le sel a une réaction acide, il est dit *acidule* ; les sels basiques sont dits *sursaturés de base* (4). On ne connaissait alors que relativement peu de sels doubles ; la dénomination qu'on adopta pour eux n'était pas très commode ; ainsi l'émétique fut appelé « *tartrite de potasse tenant d'antimoine* » (5).

Cet aperçu superficiel doit vous suffire. Vous savez que Berzélius a considérablement développé cet embryon de nomenclature rationnelle ; bientôt je vous ferai connaître les corrections qu'il a introduites et l'extension qu'il lui a donnée.

Si vous comparez la science d'aujourd'hui avec ce que je vous ai dit dans la précédente leçon des idées de Lavoisier, vous pourrez juger par vous-même combien nous en avons conservé. Sur plusieurs points les théories de Lavoisier avaient besoin de modifications, mais sur d'autres elles furent attaquées sans succès. Ainsi la théorie des acides de Lavoisier est aujourd'hui rejetée par la plupart des chimistes, cependant ce n'est que longtemps après sa mort que les vues nouvelles ont surgi ; à ce sujet je vous renverrai à une leçon ultérieure. Aujourd'hui je vais m'occuper d'un autre assaut contre Lavoisier, assaut qui, à la vérité, se termina à sa gloire, mais qui fut d'une grande importance parce que c'est à son occasion qu'on parvint à établir une distinction nette entre les mélanges et les combinaisons.

Il s'agissait de décider si les combinaisons chimiques sont possibles en toutes proportions ou bien si les corps ne s'unissent entre eux que suivant des rapports quantitatifs définis. Cette seconde manière de voir était celle de Lavoisier, comme il ressort de beaucoup de ses travaux, et elle paraît avoir été admise par les chimistes de son temps, sans toutefois avoir été démontrée d'une façon générale. — C'est seulement en 1803 que parut un ouvrage qui par sa substance et par sa forme devait faire

(4) *l. c.*, p. 93 et 97.

(5) *l. c.*, p. 52 ; p. 235 il est appelé « *tartrite de potasse antimonié* ».

grande sensation dans le monde scientifique, et dans lequel, entre autres, sur la base de considérations théoriques aussi bien que de recherches expérimentales, on contestait la constance des proportions chimiques.

L'ouvrage dont je parle est la « *Statique chimique* » de Berthollet ; mais pour vous faire saisir l'importance de l'attaque en question, je dois vous faire un exposé tout au moins superficiel des très intéressantes idées théoriques de Berthollet ; je puiserai dans l'ouvrage indiqué et dans quelques mémoires séparés que l'auteur a écrits sur le même sujet (6).

Le livre de Berthollet conservera toujours sa portée en Chimie, pour cette raison principale que les règles auxquelles il soumet toutes les réactions chimiques ne sont autres que les principes de la Mécanique et de la Physique, qui doivent nécessairement s'appliquer à la Chimie. Bien que beaucoup des conclusions de Berthollet soient en désaccord avec l'expérience et aient été depuis longtemps réfutées, cela ne porte aucun préjudice au fond même de ses conceptions.

En somme, l'ouvrage s'élève surtout contre l'idée fausse qu'on avait alors de l'affinité des corps et l'abus qu'on faisait de ce qu'on nomme les *tables d'affinité*. C'était des tables où les corps étaient rangés d'après la prétendue valeur de leur affinité ; beaucoup de chimistes en avaient dressé. La première en date est due à Geoffroy (7) et remonte à l'année 1718. Elle consistait en plusieurs tableaux dans lesquels les corps étaient disposés dans un ordre tel que le précédent décomposait la combinaison formée par le suivant avec un corps déterminé. Par exemple, il y avait un tableau relatif aux acides en général contenant à la suite l'un de l'autre : alcali fixe, alcali volatil, terres, métaux. La construction de telles tables était l'occupation principale des chimistes du milieu du XVIII[e] siècle ; elle procédait de cette idée inexacte que l'affinité d'un corps pour un autre est invariable ; ce n'est que peu à peu qu'on en reconnut l'erreur. En 1773, Baumé fit remarquer que les affinités des corps sont différentes suivant qu'ils réagissent à la température ordinaire ou à une température très élevée (par voie humide

(6) *Annales de Chimie*, XXXVI, 302 ; XXXVII, 151 et 221 ; XXXIX, 1 et 113.

(7) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, II, 296.

ou par voie sèche), et que, par conséquent, il faut pour chaque substance deux tableaux si l'on veut exprimer la façon dont elle se comporte vis-à-vis des autres dans ces deux conditions différentes (8). Bergmann (9) entreprit de résoudre le problème et s'est imposé un travail prodigieux. Pour chaque substance il a dressé deux tableaux dans lesquels il indique la façon de se comporter de la substance vis-à-vis de 58 corps différents, ceux-ci étant disposés dans un ordre tel que le précédent détruise la combinaison du suivant avec la substance en question. Au moyen de ces tables, qui eurent une grande renommée, on croyait pouvoir prédire toutes les réactions. Si l'on découvrait un corps nouveau, on s'empressait de construire la table d'affinité. Lavoisier a fait usage de ces tables à l'occasion de ses recherches sur l'oxygène, bien qu'il ait fait observer qu'en réalité il faudrait une table pour chaque degré de température (10).

Berthollet a le premier montré l'erreur qui a présidé à la construction de ces tables ; il a détruit leur valeur en établissant ce principe, que l'action d'une substance est dépendante de sa masse.

C'est principalement au moyen des sels que Berthollet détermine les lois auxquelles est soumise la formation des combinaisons chimiques. Il admet qu'à la neutralisation d'une même quantité de base (ou d'acide) correspond toujours le même effet chimique ; cet effet se représente comme le produit de l'affinité A par la capacité de saturation S (quantité d'acide nécessaire pour la neutralisation de l'unité de poids d'alcali) ; on a donc :

$$AS = \text{const.}$$

$$A = \frac{\text{const.}}{S}$$

c'est-à-dire que les affinités de deux acides sont inversement proportionnelles à leurs capacités de saturation (11), précisément l'inverse de ce qu'admettait Bergmann (12).

Selon Berthollet, l'influence sur l'action chimique de la quantité présente Q d'une substance est tout à fait générale ; elle

(8) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, II, 229.
(9) *Ibid*, II, 305.
(10) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 546
(11) BERTHOLLET, *Stat. chim.*, I, 71.
(12) KOPP, *Gesch. d. Chem.*, II, 314.

serait proportionnelle au produit de cette quantité Q par l'affinité ; ce produit est appelé la *masse chimique* (13). Pour les acides, la masse chimique est aussi proportionnelle au rapport de la capacité de saturation S à la quantité existante Q, comme l'indique encore Berthollet (14).

Mais les effets produits par l'affinité ne dépendent pas seulement de la masse chimique ; ils varient avec l'état de condensation des corps et sont soumis aux conditions physiques de l'expérience (pression, température, etc.,). Quant à l'état de condensation de la matière, il est pour Berthollet la conséquence de deux forces opposées, la cohésion et l'expansibilité. La prédominance de la première produit l'état solide ; celle de la seconde, l'état gazeux ; chez les liquides, ces deux forces se font équilibre. Si tous les acides avaient le même état de condensation, on devrait considérer comme le plus fort celui dont il faudra plus petite quantité pour saturer un poids donné de base, ou, comme on dirait aujourd'hui, celui dont l'équivalent est le plus petit.

Berthollet applique ces principes à la simple et à la double décomposition. Il admet que si l'on ajoute un acide à la solution d'un sel, il y a partage de la base entre les deux acides proportionnellement à l'affinité, ou plutôt à la masse chimique (15) ; dans la solution il y a donc deux sels et deux acides ; mais ceci n'est exact que lorsque les deux sels ont à peu près la même solubilité ; il s'établit ainsi un équilibre qui ne dépend pas seulement de la force des acides, mais encore et surtout des quantités présentes de ces acides. Il fait encore remarquer que ce n'est pas par l'évaporation et la cristallisation qu'on peut démontrer l'exactitude de cette manière de voir, car dès que la quantité d'eau n'est plus suffisante pour maintenir le tout en dissolution, les phénomènes qui se produisent dépendent principalement de la cohésion et de la force de cristallisation et par suite de la différente solubilité des substances (16).

Ainsi quand on fait cristalliser la solution d'un mélange de nitrate de potasse et d'acide sulfurique, il ne se dépose que du

(13) Berthollet, *Stat. chim.*, I, 72.
(14) Berthollet, *Stat. chim.*, I, 16.
(15) Berthollet, *Stat. chim.*, I, 75.
(16) Berthollet, *Stat. chim.*, I, 82.

sulfate de potasse, qui est le sel le moins soluble, tandis que la solution contient du nitrate et du sulfate de potasse.

Si un sel est beaucoup plus soluble qu'un autre, c'est celui-ci qui se forme en plus grande quantité, et s'il est complètement insoluble, il n'y a plus partage mais décomposition complète. Berthollet explique ainsi la précipitation complète du nitrate de baryte par l'acide sulfurique ; par suite de son insolubilité, l'un des sels échappe à la réaction, le partage de la base entre les deux acides de la solution se continue jusqu'à ce que toute la baryte soit précipitée à l'état de sulfate (17).

La même chose a lieu pour une base ou un acide volatil ; ici encore le partage se fait dans le rapport des masses chimiques ; mais si l'une des substances, par exemple l'acide carbonique, s'élimine, la décomposition devient totale (18).

Ainsi donc ce n'est que lorsqu'il y a prédominance de la cohésion (insolubilité) ou de l'expansibilité (volatilité) qu'on observe des décompositions totales ; le cas du déplacement particl est bien plus fréquent. Par exemple, d'après Berthollet, les sels de chaux ne sont pas complètement précipités par l'acide oxalique (19).

Ses idées sur la double décomposition sont encore les mêmes. Dans ce cas il se forme, en général, quatre sels, qui se réduisent à deux lorsque la cohésion ou la solubilité est tout à fait différente.

Ceci nous donne l'explication de ce que l'on nomme les réactions réversibles. A ce groupe appartiennent en premier lieu les différentes cristallisations qu'on peut obtenir à différentes températures d'un même mélange de sels, lorsque ces sels ont des solubilités très différentes et variables avec la température. Berthollet en donne plusieurs exemples ; je n'en citerai qu'un : si une solution contient de la soude, de la magnésie, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, ce qui cristallise à basse température, vers 0°, c'est le sulfate de soude, tandis que par l'évaporation c'est du chlorure de sodium qui se dépose ; à 0° le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium se décomposent

(17) *Ibid.*, I, 78.
(18) *Ann de Chim.*, XXXVI, 314.
(19) BERTHOLLET, *Stat chim.*, I, 79.
(20) BERTHOLLET, *Ibid.*, I, 373.

pour former du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium, tandis qu'aux températures élevées c'est la réaction inverse qui a lieu.

C'est ainsi que Berthollet explique des phénomènes qui, suivant les vues de Bergmann, étaient sous la dépendance des affinités dans la voie sèche et dans la voie humide. Par exemple, les silicates en dissolution sont presque tous décomposés par les acides, tandis qu'au rouge la silice chasse la plupart des acides de leurs sels.

Mais Berthollet va plus loin : la cohésion ne détermine pas seulement la nature de la combinaison qui se forme, mais encore les rapports suivant lesquels se fait l'union ; pour lui, l'idée de combinaison chimique n'entraîne pas celle de la constance des proportions, comme on l'admettait avant lui ; au contraire, les combinaisons pourraient exister suivant toutes les proportions (21), et ce n'est que pour des raisons spéciales, par exemple, une condensation considérable lors de la combinaison, c'est-à-dire un changement dans la cohésion des parties constitutives, que l'on obtient des combinaisons en proportions définies. Ainsi l'hydrogène et l'oxygène ne s'unissent que dans un rapport déterminé parce que le produit de la combustion, l'eau, est liquide et que la contraction résultante oppose un grand obstacle à la formation d'autres composés (22). Mais si lors de la combinaison la variation de la cohésion est nulle ou très faible, on obtient des composés dans des rapports variables. Comme exemples, il cite les alliages métalliques, les verres, les solutions ; il dit que dans ces cas les limites ne sont définies que par les quantités saturantes réciproques, mais qu'entre ces limites on peut obtenir les proportions les plus diverses (23).

Vous voyez que Berthollet range les solutions et les alliages parmi les combinaisons et pourquoi il peut admettre des rapports variables. Mais ce qui est plus remarquable, c'est qu'il suppose aussi des proportions variables dans les oxydes. Dans un de ses mémoires sur les lois de l'affinité (24), où il traite de

(21) Berthollet, *Stat. chim.*, I, 367.
(22) *Ibid.*, I, 374.
(23) *Ann. d. Chim.*, XXXVII, 221.
(24) Berthollet, *Stat. chim.*, II, 370.

la précipitation des métaux, il admet, d'accord avec ses principes, que les deux métaux se partagent l'oxygène et qu'il en résulte des oxydes dont la teneur en oxygène est variable. Plus tard il développe plus clairement son idée sur ce point ; il dit (25) : « Je dois faire voir que les proportions de l'oxygène qui entrent dans les oxydes dépendent des mêmes conditions que celles qui entrent dans les autres combinaisons, que ces proportions peuvent varier progressivement depuis le terme où la combinaison devient possible jusqu'à celui où elle atteint le dernier degré ». — Les limites elles-mêmes, seraient, selon lui, déterminées par les rapports de cohésion.

Il croit de même aux sels à proportion de base variable. Si l'on précipite par un alcali la base insoluble d'un sel, celle-ci retient en combinaison une certaine quantité d'acide, quantité qu'il considère comme variable (26). En un mot, selon Berthollet les combinaisons en proportions constantes seraient des exceptions · dans la règle, les rapports suivant lesquels les corps se combinent dépendent des conditions de l'expérience.

Continuant l'examen des théories de Berthollet, nous pouvons dire que l'affinité lui paraît être une force de même nature que la gravitation (27) et dont les manifestations ne sont si variées que parce qu'elle met elle-même les molécules en mouvement et que ses effets dépendent de la forme et de la grandeur des particules C'est en appliquant ces principes physiques aux réactions chimiques qu'il arrive à l'idée de la masse chimique, qu'il définit comme le produit de l'affinité par la quantité de substance présente. Les actions chimiques dépendent de la grandeur de la masse chimique et aussi de la cohésion des corps, c'est-à-dire de leur solubilité et de leur plus ou moins grande volatilité. Ceci le conduit à deux conclusions générales :

1° Les tables d'affinité sont inutiles, car elles supposent que l'affinité est une constante indépendante des conditions physiques ;

2° Il y a des combinaisons dont les rapports des composants sont variables et peuvent croître indéfiniment.

La première proposition est généralement admise, et après la publication de la « Statique chimique» de Berthollet, nous

(25) BERTHOLLET, *Stat. chim.*, I, 87.

(26) *Ibid.*, II, 370.

(27) *Ibid.*, I 1

voyons les tables d'affinité disparaître. La seconde a été vivement contredite ; c'est un compatriote de Berthollet, Proust, qui l'a surtout combattue. Ainsi se déroula une lutte célèbre de deux savants, aussi remarquable par l'esprit que déployèrent les adversaires que par l'élégante politesse qui fut observée de part et d'autre.

Berthollet jouissait d'une grande considération dans le monde savant ; c'est avec raison qu'on admirait sa perspicacité, dont il avait donné tant de preuves dans la rédaction de son livre, et l'on conçoit que ce n'était pas chose facile que d'attaquer des idées qu'il avait exprimées avec une grande assurance et qu'il avait cherché à vérifier par l'expérience. Je dois d'ailleurs vous faire remarquer que la partie expérimentale de la « Statique chimique » laisse beaucoup à désirer. Lorsque Berthollet prétend que dans la calcification, l'oxydation d'un métal, il se forme des oxydes contenant des proportions variables d'oxygène, c'est qu'il a analysé le produit brut et n'a pas cherché à s'assurer s'il n'avait pas affaire à un mélange, ce qui cependant était le cas le plus fréquent. Si l'on considère, d'autre part, l'état d'imperfection de l'analyse quantitative à cette époque, on comprend que Berthollet soit arrivé à des résultats peu exacts.

Proust, au contraire, procédait avec de grandes précautions ; avant d'effectuer une analyse il recherchait les caractères de pureté du corps, et il apportait le plus grand soin à la détermination des composants. Ainsi il réussit à trouver les hydrates d'oxydes qui jusque-là avaient passé inaperçus et étaient considérés comme des oxydes contenant une proportion spéciale d'oxygène (28). Nous devons à Proust des recherches sur beaucoup de métaux, qui ont été publiées sous le titre « Faits pour servir à l'histoire, etc. » (29). Il a en outre écrit plusieurs mémoires très détaillés sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène (30), dans lesquels il démontre que beaucoup de métaux ne donnent qu'un oxyde, que d'autres en donnent deux et que, lorsqu'il y en a trois, l'oxyde intermédiaire peut être considéré comme une combinaison des deux au-

(28) *Ann. de Chim.*, XXXII, 41 ; *Journ. de Phys.*, LIX, 347.

(29) *Journ. de Phys.*, LI, 173 , LII, 409 , LV, 325, 457 ; *Ann. de Chim.*, XXXII, 26 ; XXXVIII, 146 ; LX, 260, etc.

(30) *Journ. de Phys.*, LIX, 321 ; SCHWEFELVERB., *ibid.*, LIII, 89 ; LIV, 89 ; LIX, 265.

tres (31). De même il cherche à prouver l'erreur des idées de Berthollet sur l'existence des combinaisons du soufre avec proportions variables de soufre. — Dans tous ces travaux, il insiste sur la différence qu'il y a entre les mélanges et les combinaisons. « Ces dernières », dit-il, « sont caractérisées par des proportions tout à fait déterminées, aussi bien celles que l'on rencontre dans la nature que celles qu'on produit dans les laboratoires. Ce *pondus naturae* est aussi peu à la disposition du chimiste que la loi de l'affinité qui régit les combinaisons (32) ».

Mais Berthollet répond par des faits ; il étudie les carbonates alcalins (33) et trouve que lorsqu'on sature une base par de l'acide carbonique sous pression, on obtient des cristaux dont la composition est différente de celle des carbonates précédemment connus ; il montre que ces cristaux perdent de l'acide carbonique par la dissolution ou par la chaleur et fournissent des sels d'une composition encore différente. Il combat le fait affirmé par Proust (34) que, lorsqu'on fait arriver une trace d'acide carbonique dans une solution alcaline, il n'y a que quelques molécules d'alcali qui deviennent saturées, les autres restant non combinées. Selon Berthollet, une telle solution traitée par une goutte d'acide chlorhydrique dégage du gaz carbonique et contient, par conséquent, un *sous-carbonate* (35), c'est-à-dire que la trace d'acide carbonique s'est répartie entre la totalité de la base.

Rendu prudent par les répliques et les excellents travaux de Proust, Berthollet ne soutient plus que toutes les proportions possibles entre l'oxygène et les métaux se rencontrent réellement dans les oxydes, il se contente de quelques-unes ; cependant il prétend que dans son étude des oxydes du plomb il a isolé quatre degrés d'oxydation différents qui se forment lorsqu'on chauffe le métal au contact de l'air (36). En tout cas, il s'est un peu rapproché de Proust. Mais la lutte n'est pas finie ; Berthollet continue à nier la différence entre les mélanges et

(31) *Ibid.*, LIX, 260.
(32) *Ann. de Chim.*, XXXII, 31.
(33) *Journ. de Phys.*, LXIV, 168.
(34) *Ibid.*, LIX, 329.
(35) *Ibid.*, LXIV, 181.
(36) *Ibid.*, LXI, 352.

les combinaisons, telle qu'elle a été mise en lumière par Proust ; il réclame pour ces deux idées des définitions précises (37).

Proust, à la vérité, ne peut les lui fournir ; mais il montre comment, dans bien des cas particuliers, les mélanges peuvent être séparés des combinaisons, et il réussit ainsi à réfuter bon nombre d'assertions de Berthollet. Je ne puis évidemment entrer dans tous les détails de cette discussion, mais je veux vous donner un exemple de la méthode d'argumentation de Proust. Berthollet avait affirmé précédemment qu'en traitant le mercure par l'acide nitrique on obtenait tout une série d'oxydes dont la teneur en oxygène augmentait continuellement à partir d'un certain minimum (38). Il avait de plus observé que ces oxydes, traités par l'acide chlorhydrique, se transforment en deux chlorures, et il avait admis que c'est l'insolubilité du chlorure qui détermine les oxydes à quitter les degrés de l'échelle d'oxydation où ils se trouvent pour se rendre aux extrémités de cette échelle. Proust (39) trouve que cette supposition accorde trop d'intelligence aux oxydes. Il montre aussi que par la voie sèche il ne se forme que deux chlorures, correspondant aux deux seuls oxydes de mercure en lesquels les mélanges de Berthollet peuvent être décomposés.

Cette lutte, commencée en 1801, dura jusqu'en 1807 ; pendant cet intervalle, l'intérêt qu'y avait pris le monde savant diminua sensiblement. L'autorité de Berthollet avait pu faire que le principe qu'il attaquait et qui auparavant était *à priori* considéré comme vrai devînt suspect aux yeux de beaucoup de chimistes ; mais les travaux de Proust, d'une part, ceux de Klaproth et de Vauquelin, d'autre part, relevèrent la confiance.

Les répliques de Berthollet commencèrent à diminuer d'effet ; il dut admettre dans des domaines de plus en plus vastes l'existence de combinaisons en proportions constantes, qu'il n'avait d'ailleurs jamais niée d'une façon absolue ; malgré tout, en 1809, il admet encore la possibilité de combinaisons en proportions variables (40), mais il reste seul de son avis. Trop de choses avaient contribué à faire pencher la balance du côté op-

(37) *Ibid.*, *Journal de Physique*, LX, 347.
(38) *Ann. de Chim.*, XXXIX, 119.
(39) PROUST, *Journ. de Phys.*, LIX, 335.
(40) *Mém. d'Arcueil*, II, 440.

posé . les recherches de Richter, exécutées de 1791 à 1800, étaient enfin connues ; Dalton avait édifié sa théorie atomique, qui commençait à devenir la base des spéculations générales en chimie ; les expériences classiques de Gay-Lussac sur les rapports volumétriques suivant lesquels les gaz se combinent entre eux étaient terminées, et Berzélius avait déjà publié quelques-uns de ses importants mémoires. Tout cela était inconciliable avec les vues de Berthollet. Ainsi le combat se termina par la défaite complète de Berthollet.

J'ai traité ce sujet avec quelques détails parce que je le considère comme très important. Nous avons affaire ici à une proposition générale qui est une des bases de nos conceptions théoriques. Elle impose une différence entre les mélanges et les combinaisons ; les lois chimiques ne s'appliquent qu'à ces dernières, les mélanges n'y sont pas soumis. Il est donc essentiel dans beaucoup de cas de savoir à laquelle de ces deux catégories de corps on a affaire , mais quel sera notre critérium ?

Vous lisez dans les ouvrages élémentaires que les combinaisons sont homogènes, tandis que les mélanges peuvent très souvent être décomposés en leurs parties constitutives par des moyens mécaniques. On ajoute que dans les combinaisons des propriétés des composants ont disparu, tandis qu'elles se sont conservées dans les mélanges. Enfin, on peut donner comme caractère distinctif la constance des proportions, et j'appellerai votre attention sur ce point. Il y a, en effet, des cas où les mélanges, par leur façon générale de se comporter, ne se distinguent pas des combinaisons ; il faut employer l'analyse pour résoudre la question. Nous préparerons le corps par des procédés différents, si c'est possible et nous verrons s'il a toujours la même composition. Nous avons donc retourné la proposition discutée par Berthollet et par Proust. Le premier considère comme possibles les combinaisons en proportions variables, tandis que le second admet que les corps ne peuvent se combiner que suivant un petit nombre de proportions définies ; quant à nous, nous *appelons* combinaison une substance dont les composants sont dans une proportion invariable.

Je ne sais pas si vous saisissez bien la différence de ces deux conceptions ; il faut s'être trouvé soi-même dans le cas d'être obligé de décider si l'on se trouvait en présence d'un mélange ou d'une combinaison, pour apprécier toute l'importance de la

question. Il nous manque encore la définition générale, applicable à tous les cas, que Berthollet demandait à Proust. Sans doute, nous possédons certains critériums, la cristallisation, la constance du point de fusion des solides, du point d'ébullition des liquides, etc. ; mais ils ne suffisent pas. Je n'ai qu'à vous rappeler les phénomènes d'isomorphisme pour que vous m'accordiez que les mélanges aussi peuvent cristalliser ; je vous citerai les solutions d'acide chlorhydrique, d'acide iodhydrique, etc., dans l'eau, que Roscoe a démontrées n'être que des mélanges (solutions) et vous verrez que ceux-ci peuvent avoir un point d'ébullition constant. Bref, cette distinction des mélanges et des combinaisons est un des problèmes les plus difficiles et les plus importants, et souvent on n'en a pas assez tenu compte. Si vous étudiez les mémoires de chimie, vous pourrez vous convaincre que beaucoup d'erreurs sont nées de cette négligence. Combien de fois n'a-t-on pas établi des formules pour des substances, de l'existence desquelles on tirait ensuite des conclusions théoriques, avant de s'être assuré que ces substances avaient réellement les caractères des combinaisons !

Ces observations ont pour but de vous préserver de semblables écarts, et vous voudrez bien me pardonner de m'être pour quelques instants éloigné de mon sujet.

QUATRIÈME LEÇON

Recherches de Richter. — Théorie atomique de Dalton. — Loi des volumes de Gay-Lussac. — Equivalents de Wollaston.

Je vais essayer de vous exposer aujourd'hui le développement de la théorie atomique au point de vue de l'intérêt scientifique qu'elle présente et de son degré de perfection pendant les premières années du xixe siècle. Il n'entre pas dans mon dessein de vous initier aux hypothèses des philosophes grecs et romains sur la constitution de la matière. Que Leucippe et Démocrite aient considéré la matière comme formée de particules extrêmement petites, que plus tard Lucrèce ait développé ces idées avec une grande ampleur, cela nous prouve simplement, ce que nous savons depuis longtemps, qu'il y avait chez les Grecs et les Romains des hommes qui sous tous les rapports pouvaient se mesurer avec les penseurs d'aujourd'hui. La méthode que ces philosophes employaient était la méthode *déductive* ; ils partaient de principes généraux dont ils tiraient des conclusions qui n'étaient pas toujours conformes à l'expérience ; d'ailleurs à cette époque l'art expérimental n'existait pas, et les méthodes d'observation étaient tout-à-fait imprécises. On ne peut pour cette raison placer Démocrite au-dessus de Kant, qui partant d'une idée opposée, l'*hypothèse dynamique*, arrive à établir l'ordre du monde d'une façon peut-être aussi logique. Cette dépense d'intelligence et de subtilité que nous trouvons chez les représentants de ces diverses écoles fut bien inutile, car ce qui manquait à tous, ce sont les données de l'observation à l'aide desquelles seules on peut résoudre de telles questions.

Le développement de la théorie atomique repose sur la découverte d'une série de faits que cette théorie a rattachés les uns aux autres par une sorte de filiation et dont elle a donné une explication simple. Il est de mon devoir de vous faire connaître les expériences, de vous présenter les travaux chimiques qui ont imposé l'adoption de la théorie atomique et ont trouvé en elle leur conclusion.

Dans la dernière leçon, je me suis déjà occupé d'une de ces lois de la Chimie, de la loi des proportions définies ; elle ne suffit pas pour établir la théorie atomique ; il en fallait une autre, celle des *proportions multiples*. Celle-ci fut énoncée en 1804, par Dalton, avant que la lutte suscitée par la précédente eût pris fin. C'est à dessein que j'ai repoussé l'ordre chronologique, pour obtenir un enchaînement logique des faits. La loi des proportions multiples n'a aucun sens si la loi des proportions constantes n'est pas démontrée ; elle ne peut exister qu'avec cette dernière et que se fondre avec elle. Vous vous étonnez peut-être qu'elle ait été énoncée en un temps où l'on doutait encore de la vérité de celle des proportions constantes. La cause en est sans doute que Berthollet et Proust vivaient en France, tandis que Dalton faisait sa découverte en Angleterre ; Dalton a retardé jusqu'en 1808 la publication de ses recherches ; auparavant le public savant n'avait eu connaissance de ses résultats que par une brève communication insérée dans le *Traité de chimie* de Thomson. A la vérité, la théorie de Dalton eut bientôt un grand retentissement et fut bien accueillie ; elle a eu une influence décisive sur les idées des chimistes de l'époque en ce qui concerne les proportions constantes, et c'est en grande partie grâce aux travaux de Richter, de Dalton, et de Wollaston que Berthollet est devenu moins intransigeant au sujet de ses idées premières, qu'il continuait cependant à défendre.

Il se peut que Dalton, comme l'affirme son biographe Smith (1), ait ignoré ou n'ait connu que très imparfaitement les travaux de Richter, qui auraient pu contribuer d'une façon efficace à l'établissement de la théorie atomique ; il serait donc arrivé par lui-même à cette idée qui devait avoir une si grande influence sur le développement ultérieur de la chimie ; mais

(1) *Mémoir of* JOHN DALTON *and history of the atomic theory*, p. 214.

nous devons examiner tous les faits qui ont été utiles pour cette théorie et ne pas négliger les prédécesseurs de Dalton. A peu près en même temps que la notion de l'atome s'est créée celle de l'équivalent ; celle-ci a préparé les voies à la théorie atomique et a contribué à lui procurer un accueil sympathique, c'est pourquoi je traiterai ces deux idées en même temps, comme elles se sont développées chronologiquement.

Vous reconnaîtrez que l'atome de Dalton est indépendant de l'équivalent, et c'est surtout Wollaston qui a cherché à le remplacer par l'équivalent, ce qui a conduit plus tard à une identification des deux idées, qui a eu une influence fâcheuse pour la science.

Les premières expériences qui auraient pu amener l'établissement des quantités équivalentes ont été exécutées par Bergmann pendant la seconde moitié du XVIII[e] siècle (2). Ce savant avait observé que les solutions métalliques neutres sont précipitées par d'autres métaux sans dégagement de gaz et sans que la réaction devienne acide. Partisan du phlogistique, il expliquait ces phénomènes d'une façon rigoureusement conforme aux principes de sa théorie. Selon lui, le métal précipité prend autant de phlogistique que lui en cède le métal précipitant, et, partant de cette idée, Bergmann trouve un moyen de déterminer les quantités de phlogistique que contiennent les divers métaux, les quantités du métal précipitant et du métal précipité doivent être en raison inverse des quantités de phlogistique contenues dans un même poids de chacun des deux métaux.

Lavoisier qui, quelques années après, a répété et étendu les expériences de Bergmann (3), reconnaît que, d'après sa théorie, ces expériences indiquent les poids d'oxygène unis à des poids égaux des métaux. Là où Bergmann parle d'une absorption de phlogistique, Lavoisier entend une perte d'oxygène, et *vice versa* : l'inverse du rapport des quantités du métal A précipité et du métal B dissous donne à Lavoisier le rapport des quantités d'oxygène unies à des poids égaux des métaux A et B, autrement dit les quantités de métal précipité et de métal dissous, données directement par l'expérience, ont la propriété de pouvoir se combiner à des quantités égales d'oxygène. Cette propo-

(2) BERGMANN, *Chemische Werke*, III, 525, etc

(3) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 528.

sition n'a été exprimée sous cette dernière forme ni par Bergmann, ni par Lavoisier, sans quoi elle aurait vraisemblablement suggéré l'idée de l'équivalence. Il n'en fut rien ; aussi les expériences des deux chimistes eurent peu de retentissement. Il en fut à peu près de même pour les recherches de Richter, exécutées de 1791 à 1802, et qui comprenaient un bien plus grand nombre d'observations. Richter exprima le premier la loi de neutralité et en tira des conclusions exactes (4). C'est à tort qu'on a autrefois attribué ce mérite à Wenzel, qui était arrivé à des résultats tout à fait opposés. Cette erreur, qui a été reproduite dans beaucoup d'ouvrages, paraît remonter à Berzélius ; c'est seulement beaucoup plus tard qu'elle fut rectifiée par Smith (6) (7). Par contre, Wenzel a le mérite d'avoir exprimé le premier une proposition fondamentale pour la théorie de l'affinité (voir Leçon 16ᵉ).

Richter a fait cette observation, que lorsqu'on mélange deux sels neutres, la neutralité n'est pas altérée, même lorsqu'il y a double décomposition, d'où il conclut que les quantités *a* et *b* de deux bases qui sont neutralisées par une certaine quantité *c* d'un acide sont également saturées par la même quantité *d* d'un autre acide, et qu'inversement les poids de deux acides qui sont saturés par une quantité de base *a* exigent pour leur neutralisation une même quantité *b* d'une autre base. La façon dont s'exprime Richter est assez curieuse. Il dit (8) :

« Si P est la masse d'un élément déterminant, et *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, etc., les masses de ses éléments déterminés, Q la masse d'un autre élément déterminant, et α, β, γ, δ, ε, etc., les masses de ses éléments déterminés, de telle façon que *a* et α, *b* et β, *c* et γ, *d* et δ, *e* et ε représentent les mêmes éléments, et que les masses neutres $P+a$ et $Q+\beta$, $P+b$ et $Q+\gamma$, $P+c$ et $Q+\alpha$, etc., se

(4) Richter, *Ueber die neuen Gegenstænde der Chemie*, 1795.

(5) Berzélius, *Versuch uber die Theorie der chem., Prop. und über die chem., Wirkungen der Elektrizitæl.* Dresden, 1820, p. 2.

(6) *Memoir of* John Dalton, p. 160.

(7) Wenzel a déterminé les rapports suivant lesquels la base et l'acide s'unissent pour former les sels. Il a trouvé exactement le contraire de ce que Berzélius lui fait dire. Comp. Wenzel, *Ueber die Verwandtschaft der Kœrper*, Dresden, 1782, p. 450 et suiv.

(8) Richter, *Ueber die neuen Gegenstænde der Chemie*, 1795, II, 66, *viertes Stück*.

décomposent par double affinité de telle sorte que les produits formés soient encore neutres, les masses *a, b, c, d, e,* etc., sont entre elles dans les mêmes rapports quantitatifs que les masses α, β, γ, δ, ε, ou inversement ».

Je dois faire observer que, sous les noms d'éléments déterminants et d'éléments déterminés, Richter entend les quantités d'acide et de base qui se neutralisent mutuellement. Richter a su faire apprécier l'importance de sa proposition. Il fait cette remarque (9) : « Cet énoncé est une véritable pierre de touche des expériences qui ont été effectuées sur les rapports de neutralité ; si les rapports trouvés empiriquement ne sont pas ceux qu'exige la loi de la décomposition par double affinité sans changement de la neutralité, il faut les rejeter sans plus ample examen, car une erreur s'est glissée dans les expériences ».

Richter a rassemblé en un tableau les quantités des diverses bases qui sont neutralisées par un même poids d'acide sulfurique, d'acide fluorhydrique, etc., c'est ce qu'il appelle la série de neutralité ou bien la série des masses des bases ; il a de même déterminé les quantités des acides qui sont saturés par la même quantité des diverses bases (10). Il crut avoir trouvé des règles qui plus tard ont été reconnues fausses ; il croyait que la série de masses des bases formait une progression arithmétique et celle des acides une progression géométrique. Il voulait aussi trouver pour les combinaisons chimiques une loi analogue à celle qu'on avait soupçonnée pour les distances des planètes au soleil, et peut-être a-t-il, pour atteindre ce but, corrigé quelques-uns de ses résultats.

Je dois encore mentionner un autre domaine des « stœchiometrische Untersuchungen » de Richter : ses travaux sur la précipitation des métaux. Il détermine les quantités des métaux qui se précipitent l'un l'autre de leurs solutions et il utilise les nombres obtenus pour trouver la proportion d'oxygène contenue dans les oxydes. Ici encore, la façon dont il s'exprime laisse beaucoup à désirer. Il dit (11) :

« Si une solution aqueuse d'un sel neutre est décomposée

(9) Richter, *Ueber die neuen Gegenstænde der Chemie,* II, 69.
(10) *Ibid., Ueber die neueren Gegenstænde der Chemie,* II, 70.
(11) *Ibid., der Chemie,* II, 92 ; III, 176.

par un substratum métallique phlogistique (*gebrenntstofft*), c'est-à-dire par un autre métal sous forme métallique, de telle façon que non seulement le métal qui était en dissolution se sépare sous sa forme métallique parfaite, mais encore que ni le dissolvant acide ni l'eau qui y est associée ne soient décomposés, les masses d'air vital qui doivent s'unir à des masses égales des substrata métalliques pour que ceux-ci puissent se dissoudre dans les acides, sont en raison inverse des masses (ou poids) des substratums métalliques précipitant et précipité du sel métallique neutre ». Et à un autre endroit (12) : « L'ordre quantitatif de neutralité spécifique des métaux par rapport à l'acide vitriolique n'est nullement conforme à l'ordre ordinaire suivant lequel un métal est séparé par un autre de sa solution dans l'acide ; il est plutôt parfaitement analogue à l'inverse de l'ordre quantitatif de déphlogistication et d'oxydation (*Lebensluftstoffung*) respective ».

Il est à noter que c'est Richter qui a introduit le nom de *stœchiométrie*, qui signifie la mesure, la détermination des rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent.

Le mérite de Fischer est d'avoir ramené les tables de Richter à un seul tableau ; à ce sujet il s'exprime ainsi (13) : « On n a à déterminer que les quantités relatives d'un acide vis-à-vis des diverses bases alcalines ; ensuite il suffit de connaître la quantité relative d'une seule combinaison de chaque acide avec une base alcaline ; on obtient alors par un calcul facile les quantités relatives des acides dans toutes les autres combinaisons ».

On pourrait dire que la table de Fischer fut le premier tableau d'équivalents ; les nombres qui sont à côté du nom de chaque base indiquent des quantités équivalentes, puisqu'elles sont neutralisées par la même quantité d'acide et réciproquement pour les acides. Ainsi donc vers 1803 l'idée d'équivalent était établie, bien que le nom ne fût pas encore employé. C'est à peu près à cette époque que remonte la découverte de la loi des proportions multiples et l'établissement de la théorie atomique par Dalton ; les deux ne furent d'abord connues que par la Chimie de Thomson.

(12) Richter, III, *achtes Stück*, 83.
(13) *Ibid.*, III, *achtes Stück*, 127.

Laissez-moi vous dire seulement quelques mots des discussions pour la priorité suscitées par ces théories et ces expériences si importantes (14). La conception atomistique est très ancienne et au début de cette leçon je vous ai cité quelques philosophes grecs qui en furent les représentants et les défenseurs. Ces idées traversèrent les siècles, souvent attaquées et toujours défendues. Les chimistes du XVIIIe siècle paraissent les avoir en général accueillies avec complaisance. Je vous rappelle les vues de Lavoisier sur la constitution de la matière, que je vous ai exposées en détail, et celles de Berthollet, qui parlait souvent de molécules ; en un mot c'étaient les idées du jour ; on les préférait à l'hypothèse dynamique surtout parce que la supposition de molécules distinctes, séparées les unes des autres, donnait une explication simple de la diminution de volume par le refroidissement.

D'ailleurs Dalton n'a jamais prétendu avoir introduit ces notions dans la science ; au contraire, il fait cette remarque (15) :

« La possibilité de l'existence de divers états d'agrégation a conduit à cette *hypothèse, presque généralement adoptée*, que tous les corps sont formés d'un nombre infini de petites particules, qui exercent entre elles une force attractive tantôt plus grande, tantôt moindre, qu'on nomme la cohésion. Ces atomes sont toujours entourés d'une atmosphère de chaleur, dont la force répulsive empêche le contact des particules ».

Dalton indique dans le cours de son très intéressant ouvrage de quelle façon on peut trouver le poids relatif de ces particules, et son mérite impérissable est d'avoir montré la possibilité de la détermination des poids des atomes. Higgins a, il est vrai, essayé de prouver qu'il avait participé à cette grande découverte (16), mais, quand même on accorderait que Higgins employait la théorie atomique dès 1789 pour expliquer les combinaisons chimiques (17), il faut reconnaître que sa façon de

(14) Note de FISCHER à sa trad. allem de la *Stat. chim* de BERTHOLLET, I, 135.

(15) DALTON, *New system of chemical philosophy*, I, 141.

(16) *Experiments and observations on the atomic theory* by W. HIGGINS, 1814.

(17) *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic théories.*

s'exprimer est loin d'être aussi nette et précise que celle de Dalton ; autant que je sache, il n'a jamais parlé des poids atomiques.

Après qu'il eut trouvé que lorsque deux corps s'unissent suivant plusieurs proportions, celles-ci sont toujours des multiples de l'une d'elles par des nombres entiers, Dalton en vint à prendre la théorie atomique comme la base de ses considérations chimiques (18). Il étudiait alors les carbures d'hydrogène, particulièrement le gaz des marais et l'éthylène, et il avait trouvé que pour la même quantité d'hydrogène, l'éthylène contenait deux fois plus de carbone que le gaz des marais. Il chercha ensuite si la même régularité se rencontrait dans d'autres combinaisons ; il employa pour cela les degrés d'oxydation de l'azote, où il trouva une confirmation de sa loi. Cette loi s'exprime ainsi : Si deux corps A et B forment plusieurs combinaisons et que l'on calcule la composition en rapportant toujours au même poids de l'un d'eux, A, les diverses quantités du corps B unies au même poids de A sont entre elles suivant des rapports tout à fait simples (19).

Pour l'explication de cette loi, qui est l'expression des faits observés, Dalton a recours à la théorie atomique.

D'après cette théorie, les combinaisons résultent de la juxtaposition des atomes des éléments, atomes qui ne peuvent éprouver de décomposition. Dalton dit à ce sujet (20) :

« L'analyse et la synthèse chimiques ne dépassent pas la séparation et la réunion des plus petites particules ; la création et la destruction ne sont pas dans les moyens de la Chimie ». Dalton attribue à l'atome de chaque élément un poids déterminé et invariable et reconnaît la possibilité de la réunion de plusieurs atomes ; sa théorie est d'accord avec l'expérience ,

(18) ROSCOE et HARDEN, dans une monographie sur l'origine de la théorie atomique de DALTON croient pouvoir démontrer que DALTON a été conduit à l'atomistique par ses recherches sur la diffusion des gaz ; ils renvoient à différents endroits de son ouvrage. *New system of chem. phil.* (comp. aussi *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 359, et 22, 241).

(19) Il semble que DALTON n'ait jamais exprimé sa loi sous cette forme générale. Comp. *Memoirs of* JOHN DALTON, by W. HENRY, p. 79 et suiv.

(20) DALTON, *New system*, etc., I, 212.

celle-ci devient même une conséquence nécessaire de la théorie. Suivant le nombre des atomes qui entrent dans une combinaison, l'atome résultant est d'un ordre plus ou moins élevé :

Les atomes des éléments sont simples ou du premier ordre.

Si 1 atome d'un élément A s'unit à 1 atome d'un élément B, on obtient 1 atome du deuxième ordre. Si 2 atomes d'un élément A s'unissent à 1 atome d'un élément B, on obtient 1 atome du troisième ordre. Si 1 atome d'un élément A s'unit à 2 atomes d'un élément B, on obtient 1 atome du troisième ordre. Si 1 atome d'un élément A s'unit à 3 atomes d'un élément B, on obtient 1 atome du quatrième ordre, etc.

Je n'ai pas trouvé d'indication sur la possibilité de l'union de 2 atomes d'un élément avec 3 atomes d'un autre élément, mais il semble que Dalton ne l'admette pas Les combinaisons qui peuvent être étudiées le plus simplement sont pour lui celles qui sont formées de 2 atomes ; il doit évidemment admettre que les atomes d'ordre supérieur peuvent aussi s'unir entre eux (21).

Vous ayant montré que la théorie atomique s'harmonise avec les faits, je vais vous faire connaître la manière dont Dalton calculait les poids atomiques d'après ses expériences. Il s'agissait d'abord d'établir le nombre des atomes qui sont dans une combinaison. Dalton estime que ce nombre correspond aux multiples les plus simples, et pour cette détermination il s'appuie sur les principes suivants (22) :

1° Si deux éléments ne forment qu'une combinaison, celle-ci est un atome du deuxième ordre.

2° Si ces éléments forment deux combinaisons, l'une est un atome du deuxième ordre et l'autre, un atome du troisième ordre.

3° Si les éléments forment trois combinaisons, l'une est un atome du premier ordre et les autres sont des atomes du second ordre.

Comment procède Dalton pour la détermination des poids atomiques, de la pesanteur relative des plus petites particules ? Avant tout, il faut choisir une unité, et pour cela il prend l'hy-

(21) Dalton, *New system*, etc., I, 213.

(22) *Ibid.*, I, 214.

drogène, dont il fait le poids atomique égal à 1, et auquel il rapporte tous les autres poids atomiques. On ne connaissait alors qu'une combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène et une avec l'azote, l'eau et l'ammoniaque ; en appliquant le premier principe, on déduit immédiatement de leurs compositions les poids atomiques de l'oxygène et de l'azote, que Dalton de cette façon trouve respectivement égaux à 7 et à 5. Il contrôle ces nombres par la composition des combinaisons de l'azote et de l'oxygène (23) ; il en connaissait 4. Dans l'oxyde azotique, il trouve pour 5 parties d'azote 7 parties d'oxygène ; c'est 1 atome du second ordre des 2 éléments. Dans l'acide nitrique, il y aurait, pour 5 parties d'azote, 14 parties d'oxygène, donc 1 atome du premier et 2 atomes du second ; l'oxydule d'azote devait contenir 10 parties d'azote pour 7 parties d'oxygène, c'est-à-dire 2 atomes du premier et 1 atome du second. Quant à l'acide nitreux, il aurait dû contenir, pour 5 parties d'azote, 10,5 parties d'oxygène ; mais pour cela il fallait admettre 2 atomes d'azote et 3 atomes d'oxygène, c'est pourquoi Dalton préfère le considérer comme une combinaison d'acide nitrique et d'oxydule d'azote.

Il trouve en outre que dans l'éthylène, pour 1 partie d'hydrogène, il y a 5,4 parties de carbone, et dans le gaz des marais la même quantité de carbone pour 2 parties d'hydrogène. Il considère donc l'éthylène comme un atome du deuxième ordre, et il adopte 5,4 pour le poids atomique du carbone. L'oxyde de carbone a aussi 1 atome du deuxième ordre, puisqu'on y trouve 5,4 de carbone pour 7 d'oxygène, tandis que l'acide carbonique serait 1 atome du troisième ordre devant contenir 5,4 de carbone et 14 d'oxygène.

Cependant Dalton n'observe pas toujours rigoureusement les règles qu'il a posées ; ainsi il considère l'hydrogène sulfuré comme formé de 1 atome de soufre et de 2 atomes d'hydrogène et l'acide sulfurique, de 1 atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène, ce qui le conduit au poids atomique 13 pour le soufre.

A mon avis, il y a dans ces déterminations de poids atomique une grande part d'arbitraire, sans parler des règles elles-mêmes sur la justification desquelles nous aurons à revenir. Les nombres donnés par Dalton sont doublement relatifs, si je puis

(23) Dalton, *New system*, etc., I, 215.

m'exprimer ainsi, car ils sont affectés de deux constantes inconnues. D'abord ils sont rapportés à une unité qu'on a choisie arbitrairement, et de plus ils ne sont que relativement exacts par rapport à cette unité. En réalité le poids atomique trouvé pour le carbone n'est qu'un multiple ou un sous-multiple de 5,4. Dalton ne paraît pas s'être aperçu de cet arbitraire.

Malgré cela, sa théorie a été très généralement bien accueillie ; on était surpris de la simplicité avec laquelle elle expliquait les lois récemment trouvées. Avec le progrès rapide de la science on avait besoin d'un point de vue général, d'où l'on pût embrasser d'un même coup d'œil les faits particuliers et les différentes lois. Bientôt cette théorie se montra capable de subir l'épreuve du feu, car elle était non seulement en état de contenir les faits connus, mais encore de donner l'explication de lois qui ont été découvertes après. Je veux parler surtout de la loi des volumes, découverte par Gay-Lussac en 1808, quelques mois après l'apparition de l'ingénieux ouvrage de Dalton.

Dès 1805, Humboldt et Gay-Lussac, à l'occasion de leur recherche en commun sur la composition de l'air, avaient de nouveau déterminé le rapport des volumes suivant lesquels l'hydrogène et l'oxygène se combinent (24). Ils trouvèrent de petites différences avec les observations antérieures et arrivèrent à ce résultat des plus intéressants, que l'eau est formée par l'union de deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, tandis que Lavoisier, et Meusnier (25) avaient trouvé 23 volumes d'hydrogène pour 12 volumes d'oxygène, Fourcroy, Vauquelin et Seguin avaient obtenu 205,2 d'hydrogène pour 100 d'oxygène (26).

Trois ans plus tard, Gay-Lussac étendit ses expériences à d'autres gaz (27). Il avait déjà découvert la loi qui porte son nom relative à l'égalité du coefficient de dilatation des gaz (28). Il connaissait la loi de Mariotte, trouvée pour la première fois par Boyle, qui règle la relation entre le volume et la pression d'un gaz. En un mot, il possédait toutes les données nécessai-

(24) *Journ. de Phys.*, LX, 129.
(25) LAVOISIER, *Œuvres*, II, 360.
(26) *Ann. de Chim.*, VIII, 240 ; IX, 30.
(27) *Mém. de la Soc. d'Arcueil*, II, 207.
(28) *Ann de Chim*, XLIII, 137.

res pour ramener ses résultats à l'égalité de température et de pression et la base pour exécuter les expériences qu'il avait en vue. Son étude est un modèle de précision et se distingue très avantageusement des autres recherches expérimentales de ce temps. Les résultats obtenus sont très simples ; il les présente à peu près sous cette forme Deux gaz se combinent toujours suivant des rapports en volume simples ; la contraction qu'ils éprouvent et, par suite, le volume du produit, quand il est gazeux, sont en rapport simple avec les volumes des composants.

Ainsi, par exemple, Gay-Lussac a trouvé que l'union de 2 volumes d'oxyde de carbone avec 1 volume d'oxygène donne 2 volumes d'acide carbonique, que 2 volumes d'oxyde azoteux sont formés de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène, que des volumes égaux d'oxygène et d'azote s'unissent en produisant 1 volume d'oxyde azotique qui est égal à la somme des volumes composants, que 2 volumes de gaz ammoniac contiennent 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène, etc.

Gay-Lussac, qui connaissait bien la théorie atomique de Dalton, fait remarquer, à la fin de son mémoire, que les faits qu'il a trouvés sont d'accord avec cette théorie, que la façon semblable dont se comportent les gaz vis-à-vis des variations de température et de pression s'explique si l'on admet pour tous les gaz un même état moléculaire, et que sa loi des volumes fournit un appui sérieux à la théorie de Dalton.

On pourrait croire que Dalton eût dû être ravi de cette confirmation brillante et inattendue de ses idées ; cependant il n'en fut pas ainsi. Dans la seconde partie de son « *New system of chemical philosophy* », qui parut en 1810, il déclare sans façon que les expériences de Gay-Lussac sont inexactes. Je vais essayer de vous faire comprendre les raisons qui l'ont dirigé, d'autant plus qu'on a soutenu que Dalton avait attaqué les travaux de Gay-Lussac par un sentiment de rivalité ou parce qu'il ne les comprenait pas.

Déjà dans la première partie de son livre, Dalton avait discuté sur les rapports des volumes gazeux ; il dit (29) :

« Lorsque j'ai commencé à réfléchir sur la théorie des mélanges gazeux, je croyais que les molécules de tous les gaz

(29) DALTON, *New system of chemical philosophy.*, I, 188.

avaient la même forme. (Sous le nom de forme des molécules, j'entends le noyau impénétrable ainsi que l'atmosphère de chaleur qui l'entoure). J'admettais que dans un volume d'hydrogène il y a autant d'atomes que dans un volume d'oxygène. Plus tard je fus d'un autre avis et voici les arguments qui m'ont décidé · 1 atome d'oxyde azotique est formé de 1 atome d'azote et de 1 atome d'oxygène ; s'il y avait le même nombre d'atomes dans des volumes égaux, on devrait, par l'union d'un volume d'oxygène à un volume d'azote, obtenir seulement un volume d'oxyde azotique, tandis que, d'après les expériences de Henry, on en obtient environ deux volumes ; *l'oxyde azotique devrait donc dans le même volume avoir la moitié d'autant d'atomes qu'en ont l'azote ou l'oxygène* ».

Dans sa réplique, Dalton renvoie à cette explication et continue ainsi (30) ·

« Gay-Lussac fait l'hypothèse que les gaz se combinent suivant des rapports simples de volumes ; son idée sur les volumes est la même que la mienne sur les atomes, et si l'on pouvait démontrer que dans des volumes égaux tous les gaz contiennent le même nombre d'atomes, les deux hypothèses seraient identiques, avec cette différence cependant que la mienne est d'une application générale, tandis que celle de Gay-Lussac ne concerne que les gaz. Gay-Lussac a pu se convaincre que j'avais fait autrefois une hypothèse semblable à celle qu'il admet aujourd'hui, mais que j'ai dû l'abandonner comme intenable ».

De plus, Dalton montre le peu de concordance qu'il y a entre les résultats de Gay-Lussac et ceux de Henry, ce qui renforce son opinon que le premier doit avoir mal opéré. On ne peut nier qu'à son point de vue l'argumentation de Dalton ne soit justifiée. Du moment qu'on prend la théorie atomique comme base des spéculations chimiques, la loi des volumes, telle que l'a exprimée Gay-Lussac, ne peut rentrer dans la théorie générale que s'il est possible d'admettre que des volumes égaux des divers gaz contiennent le même nombre de dernières particules ; alors les propriétés physiques des gaz seront semblables, ce qui, comme Dalton le déduit logiquement des faits qu'il connaissait, est impossible. Les trois rè-

(30) Dalton, *New syst.*, etc., II, 556

gles qu'il a posées sont aussi contraires à l'hypothèse (il aurait fallu, par exemple, pouvoir admettre que l'eau est formée de 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène) et il est possible que ce fut encore pour Dalton une raison de marcher d'une façon si résolue contre Gay-Lussac

Après ces explications vous devez comprendre qu'il y avait une réelle difficulté à mettre la loi de Gay-Lussac d'accord avec la théorie atomique. Avogadro a le premier montré comment on pouvait l'éluder (31) Le savant italien distingue entre les *molécules intégrantes* et les *molécules élémentaires*, que pour plus de rapidité et de simplicité nous appellerons simplement molécules et atomes.

Les difficultés soulevées par Dalton conduisent Avogadro à admettre que dans des volumes égaux des divers gaz il y a le même nombre de molécules, dont les distances entre elles sont tellement grandes relativement à leurs volumes qu'elles n'exercent plus d'attraction réciproque. Ces molécules ne représentent pas encore les dernières divisions de la matière ; sous l'influence de forces chimiques elles peuvent être elles-mêmes décomposées. Selon Avogadro, les corps (éléments ou combinaisons) par leur passage à l'état gazeux ne se résolvent pas encore en particules indivisibles, mais seulement en *molécules intégrantes,* qui sont composées de *molécules élémentaires.* Il fonde son opinion sur les considérations suivantes : Si l'oxyde azotique, formé sans contraction de volumes égaux d'azote et d'oxygène, doit contenir autant de molécules que les composants, la combinaison ne doit pas consister en une juxtaposition des molécules primitivement séparées, ce qui produirait une diminution du nombre des particules, mais doit se faire par échange ; les molécules de l'azote comme celles de l'oxygène doivent se diviser en deux parties (atomes), puis chacune de ces parties s'unit à une autre d'espèce différente.

Tandis qu'avant la combinaison le mélange gazeux est formé de molécules hétérogènes composées pour une moitié de 2 atomes d'oxygène et pour l'autre moitié de 2 atomes d'azote, le produit de la réaction contiendra le même nombre de molécules homogènes formées par la justaposition de 1 atome d'azote et de 1 atome d'oxygène. La considération des rapports

(31) *Journ. de Phys* , LXXIII, 58.

volumétriques dans la formation du gaz ammoniac conduit de même à la distinction des molécules et des atomes. Toutes ces explications deviennent très simples si, au lieu de volume, on dit molécule (*molécule intégrante*), les deux notions étant, d'après la définition d'Avogadro, identiques pour l'état gazeux. D'après les nombres de Gay-Lussac, on trouve que la molécule d'ammoniaque est formée de 1/2 molécule d'azote et 3/2 molécule d'hydrogène, que la molécule d'eau est formée de 1/2 molécule d'oxygène et 1 molécule d'hydrogène, etc. Si l'on fait l'hypothèse la plus simple au sujet de la divisibilité de la molécule, de façon à ne pas être obligé d'introduire des fractions d'atomes, non seulement la molécule d'hydrogène, mais encore les molécules d'oxygène et d'azote doivent être formées de 2 atomes, et alors les rapports volumétriques suivant lesquels les gaz se combinent indiquent les nombres des atomes qui entrent dans la combinaison. Par exemple, Avogadro trouve que 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène sont nécessaires pour la formation de l'eau, que dans l'ammoniaque il y a 3 atomes d'hydrogène et 1 atome d'azote; etc.; il arrive ainsi à des résultats tout différents de ceux de Dalton.

C'est ce qu'il fait remarquer expressément à la fin de son mémoire, et il ajoute que pour ses déterminations il est parti d'un principe physiquement justifié, tandis que les règles de Dalton contiennent des suppositions arbitraires. Il montre en outre que si Dalton veut identifier les atomes physiques et chimiques (*molécules intégrantes* et *élémentaires*), il est obligé de supposer que dans les combinaisons qui se font sans contraction les atomes réunis sont plus éloignés les uns des autres que les atomes libres.

Avogadro peut déduire directement les poids moléculaires des gaz de leurs densités ; mais cela ne lui suffit pas et il essaye cette détermination sur d'autres éléments ; alors il est obligé d'avoir recours à des hypothèses plus ou moins risquées. Il trouve ainsi que le poids moléculaire du carbone est 11,3, celui du soufre 31,3, en prenant celui de l'hydrogène pour unité ; ses nombres ne concordent pas avec ceux qu'on admet aujourd'hui. Je ne veux pas vous fatiguer par les détails de cet intéressant mémoire, mais je vous ferai remarquer qu'Avogadro prévoit la possibilité de molécules de corps simples formées

de 4,8, etc., atomes, et il croit que la nature a voulu ainsi atténuer en quelque sorte la différence entre les corps simples et les corps composés.

Partant d'idées analogues, Ampère écrivit trois ans plus tard (1814) un mémoire sur le même sujet (32) ; mais ses conclusions sont moins simples, car il cherche en même temps à expliquer la forme cristalline par la position des atomes dans la molécule.

Ces spéculations n'ont pas beaucoup retenu l'attention des chimistes ; il semblait qu'une distinction entre l'atome et la molécule ne pût guère se justifier, et ni les idées d'Avogadro ni celles d'Ampère n'eurent une influence immédiate sur la science. Ceci s'explique encore parce que cette hypothèse ne donnait des résultats décisifs que pour les corps gazeux ; c'est seulement pour les gaz qu'elle donnait le nombre d'atomes contenus dans la molécule et permettait de calculer le poids atomique ; pour les solides et les liquides, elle était inapplicable. Aussi les chimistes cherchèrent-ils des voies nouvelles, et la première impulsion dans une autre direction fut donnée par Wollaston.

Ce savant avait fait en 1808 un travail sur les carbonates (33), qui parut en même temps qu'une recherche de Thomson sur les oxalates (34).

Dans leurs mémoires il était démontré que l'acide carbonique peut s'unir à 1 ou 2 molécules d'alcali, et l'acide oxalique, à 1, 2 ou 4 molécules. Ces expériences firent une grande impression, car on ne connaissait alors que peu de faits analogues qui fussent rigoureusement démontrés ; c'était par conséquent un appui précieux pour la loi des proportions multiples. Mais si, d'un côté, Wollaston a contribué à faire accepter la théorie atomique et qu'on l'ait même considéré comme un partisan de cette théorie (35), il n'en est pas moins vrai que, par un travail ultérieur (36), il a décidé une partie des chimistes à abandonner l'atome comme une base trop incertaine pour les considérations chimiques.

(32) *Ann de Chim.*, XC, 43.
(33) *Phil Trans.*, 1808, p 96.
(34) *Ibid.*, p 63.
(35) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, II, 373.
(36) *Phil. Trans.*, 1814, p. 1 ; *Ann. de Chim.*, XC, 138.

En 1814, Wollaston fait à son compatriote Dalton le reproche, d'ailleurs mérité, d'avoir déterminé le nombre des atomes d'une combinaison d'une façon incertaine et arbitraire, d'où il résulte que les poids atomiques ne sont que des nombres hypothétiques qu'il ne croit pas pouvoir adopter. Au lieu de la notion de l'atome, il conseille d'introduire celle de l'*équivalent* ; c'est la première fois qu'il emploie ce mot. Wollaston connaissait très bien les travaux de Richter (37), et c'est de là surtout qu'il tira l'idée de l'équivalent. Je dois d'ailleurs vous faire immédiatement remarquer que ce qu'il considère comme équivalent, ce n'est pas seulement les quantités de bases qui saturent la même quantité d'un acide, ou bien les quantités de métaux qui se précipitent l'une l'autre et s'unissent par conséquent au même poids d'oxygène ; il étend ses déterminations bien au delà de ces limites et, sans s'en rendre compte, il tombe précisément dans la même faute qu'il reprochait à Dalton. Je vais même plus loin et je prétends qu'il a accru l'incertitude, car en prenant d'abord l'équivalent dans le sens du mot atome, il a donné à celui-là la signification vague qui s'attachait à celui-ci ; c'est par son mémoire que les chimistes furent amenés à la confusion fâcheuse de l'atome et de l'équivalent, avec l'admission tacite et inexacte que les atomes sont équivalents, erreur qui fut cause de graves malentendus.

Je vais vous donner un petit exemple des déterminations de Wollaston, afin que vous ayez une idée de sa méthode et que vous puissiez vous convaincre de l'équité de mon jugement : Wollaston part de l'équivalent de l'oxygène qu'il prend égal à 10 ; de là il calcule celui de l'hydrogène, 1,3, évidemment parce que 1,3 parties d'hydrogène et 10 parties d'oxygène (d'après les déterminations de l'époque) s'unissent pour former de l'eau ; les quantités équivalentes sont donc pour Wollaston les quantités suivant lesquelles les corps se combinent. Mais alors, demanderez-vous, comment procède-t-il avec les corps qui s'unissent en plusieurs proportions, par exemple avec le carbone ? Admet-il ici plusieurs équivalents ? Non ; il ne paraît même pas songer que la chose soit possible. Il prend l'équivalent du carbone égal à 7,5 et le déduit de celui de l'acide car-

(37) WOLLASTON remarque déjà (*l. c.*) que les analyses de WENZEL ne concordent pas avec la loi de neutralité.

bonique, qui est pour lui 27,5. A la vérité, il ne dit pas pour quoi c'est ce nombre qu'il choisit ; il nous le laisse à deviner. On peut imaginer que Wollaston prend comme équivalent la quantité d'acide carbonique qui sature la quantité de base qui contient 10 d'oxygène, d'où il semble encore, comme précédemment, que l'équivalent soit identique avec le poids de combinaison. Il est maintenant obligé, d'après ses nombres, d'admettre dans l'acide carbonique 2 équivalents d'oxygène pour 1 équivalent de carbone ; mais alors l'équivalent et le poids de combinaison ne sont plus identiques, l'un est le double de l'autre. De tels résultats sont inévitables avec sa méthode, et il aurait pu le voir aussitôt, puisqu'il connaissait la loi des proportions multiples. Wollaston ne s'arrête pas à cette conséquence, il n'en touche même pas un mot , il continue avec assurance ses déterminations d'équivalents, mais nous ne le suivrons pas, car elles ne nous présentent plus aucun intérêt.

Je crois vous avoir prouvé que les équivalents de Wollaston conduisent aux mêmes incertitudes que les poids atomiques de Dalton et que les opinions qu'il a exprimées sont plutôt un recul, puisqu'il croyait n'avoir affaire qu'à des notions réelles, non équivoques et indépendantes de toute hypothèse.

Peut-être vous semble-t-il que le jugement que je viens de porter est dur et injuste ; mais si vous suivez le développement ultérieur de la Chimie, vous verrez que par cette confusion de l'équivalent et de l'atome, ou, si vous aimez mieux, du poids de combinaison, le progrès a été sensiblement enrayé pendant plusieurs dizaines d'années, et qu'il a fallu des luttes très vives pour arriver à séparer de nouveau les deux idées ; alors vous vous rangerez sans doute à mon avis. Il est vrai que Wollaston n'est pas seul à porter la faute ; en Allemagne aussi s'éleva une école, vraisemblablement inspirée par lui, qui soutint ses idées ; d'abord dominée par l'influence puissante de Berzélius, elle devint par la suite, surtout vers 1840, très autoritaire. Je vous ferai connaître par la suite les particularités de cette évolution intéressante ; mais dans la prochaine leçon, je dirigerai d'abord votre attention sur les phénomènes électriques qui vers cette époque commençaient à jouer un grand rôle dans notre science.

CINQUIEME LEÇON

Théorie électrochimique de H. Davy. — Découverte des métaux alcalins. — Discussion sur leur constitution. — L'acide muriatique contient-il de l'oxygène. — Théorie des hydracides.

Reportez-vous par la pensée à l'époque où les alcalis étaient considérés comme simples et indécomposables et vous comprendrez facilement avec quel enthousiasme le monde chimique salua la découverte du potassium et du sodium. Vous connaissez les propriétés remarquables de ces éléments, leur aspect métallique et leur faible poids spécifique, leur altérabilité à l'air, leur facile inflammabilité sur l'eau, etc. ; bref, vous comprenez qu'après avoir vu des corps doués de telles propriétés, on s'abandonne à toutes les illusions et qu'on arrive à cette idée que toutes les substances connues sont des corps composés et que la chimie a encore à découvrir les véritables éléments, qui par leurs propriétés doivent ressembler au potassium et au sodium. Vous comprendrez aussi combien on admirait la force qui produit de telles merveilles et combien on en exagérait la puissance. On en attendait tout, et aux yeux de tous la voie que la chimie avait maintenant à suivre était la voie électrochimique. Le courant électrique, cet agent encore si neuf, avait accompli un miracle ; il était lui-même un miracle ; par son aide on avait réussi à décomposer les combinaisons en leurs véritables éléments ; il n'est donc pas étonnant que cette force fût considérée comme identique à celle qui produit les combinaisons, à l'affinité. On crut par là expliquer deux choses qui manquaient d'explication : les phénomènes électriques et les phénomènes chimiques, en même temps qu'on leur trouvait une in-

time connexion. Alors le perfectionnement des théories électrochimiques apparut comme le but le plus élevé de notre science ; plus tard il fut abandonné : à un immense enthousiasme succéda une égale indifférence (1).

C'est un de ces exemples comme on en trouve beaucoup dans l'histoire de chaque science : un grand effet est obtnu, tout le reste doit disparaître ; tous les efforts sont dépensés dans la même direction et l'on édifie un système général sur la base de ces phénomènes qui ont frappé l'imagination. Mais bientôt surgissent des faits qui sont en contradiction avec les théories qu'on a établies. Aux yeux des uns c'est un motif suffisant pour abandonner ces théories ; pour les autres c'est un stimulant qui les excite à chercher à mettre en harmonie les idées et les expériences, ce qui oblige à recourir à de nouvelles hypothèses. Alors se déroule une lutte qui ne finit que lorsque les partisans des opinions reçues ouvrent enfin les yeux à la lumière et reconnaissent combien a été déformée la théorie qui au commencement était si simple et si élégante. Alors tout tombe et personne ne comprend plus comment on a pu se laisser diriger par de telles idées ; là où l'on admirait autrefois la plus haute sagesse, on ne voit plus qu'une grossière ineptie. Ainsi changent les temps !

Il en advint de même avec les théories électrochimiques. Si l'on pense aux étonnantes découvertes qui vinrent au jour par le courant électrique, on comprend l'importance que l'on attribuait autrefois aux phénomènes électriques, et je crois qu'aujourd'hui nous agirions encore de même si des faits analogues se produisaient. Ecoutez et jugez vous-mêmes !

En 1789, Galvani (2) observa que si l'on met en même temps un muscle et un nerf d'une grenouille en contact avec deux métaux différents en communication directe ou métallique, la grenouille exécute des mouvements convulsifs.

L'explication donnée par Galvani, que le siège de la force électrique est dans le muscle de la grenouille, qu'il compare à une bouteille de Leyde, fut combattu par Volta, en 1792 (3).

(1) Dans les dernières leçons nous parlerons des nouvelles théories électrochimiques.

(2) *De viribus el. in motu musculari commentarius* in *commentariis Acad Bononiæ*, VII, 1791.

(3) *Giornale Physico-médico* di D. BRUGNATELLI, II, 146-241. — GREENS, *Journal für Physik*, II.

Celui-ci admettait que le contact de deux métaux hétérogènes produit un écoulement d'électricité, de sorte que nous devons regarder Volta comme le fondateur de la théorie du contact (4), tandis que c'est Ritter qui le premier découvrit les relations étroites de l'électricité et de la chimie (5) et montra que la série de la tension électrique est identique à l'ordre suivant lequel les métaux se précipitent l'un l'autre de leurs solutions. Aussi admit-il la réaction chimique comme la cause du courant électrique. Il écrit (6) : « Aussi longtemps qu'aucun phénomène chimique n'a lieu, la chaîne est sans action ; mais l'action se produit dés qu'il y a réaction entre les conducteurs des deux classes ». Entre les deux doctrines, la théorie du contact et celle de l'action chimique, surgit une lutte qui dura plusieurs dixaines d'années ; et même après que Helmholtz, dans son célèbre mémoire « Ueber die Erhaltung der Kraft (7) » eût expliqué de la manière la plus lucide la relation entre le chimisme et l'électricité du courant, il y eut encore des partisans de la théorie du contact.

En 1880, Carlisle et Nicholson (8) firent cette découverte que, par le passage du courant de la pile dans l'eau, celle-ci est décomposée en hydrogène et oxygène. De nombreuses expériences furent tentées pour produire des décompositions analogues avec d'autres substances ; mais le premier travail important sur la décomposition des corps par le courant électrique est dû à Berzélius et Hisinger et a été publié en 1803 (9). Ces deux savants étudièrent principalement l'action du courant sur les solutions salines, l'ammoniaque, l'acide sulfurique, etc. Leur appareil était disposé de façon à pouvoir recueillir les produits mis en liberté aux deux pôles. Ils arrivèrent à ce résultat des plus remarquables, qu'au point de vue dont les corps se com-

(4) Brugnatelli, *Giornale phys.-medico*, t. XIII et XIV.

(5) *Beweis, dass ein bestændiger Galvanismus den Lebenprozess im Tierreich begleite*, Weimar 1798 — Gilbert, *Ann der Phys*, II, 80. *Beitræge zur næheren Kenntnis des Galvanismus*, Jena, 1800.

(6) Ritter, *Das elektrische System der Kœrper*, p. 62 Leipzig, 1805.

(7) Berlin, Reimer, 1847.

(8) Gilbert, *Ann. der Phys.*, VI. Dès 1789 la décomposition de l'eau avait été obtenue par Deimann et Paetz van Troostwyck au moyen d'une grande machine électrique.

(9) *Ann. de Chim.*, LI, 167.

portent vis-à-vis du courant, ils peuvent se partager en deux groupes ; que l'hydrogène, les métaux, les oxydes métalliques, les alcalis, les terres, etc., se séparent au pôle négatif, l'oxygène, les acides, etc., au contraire, au pôle positif. En outre, ils ont cru trouver des relations entre les quantités des substances mises en liberté, leurs affinités réciproques et les quantités d'électricité qui ont passé dans le circuit.

Sur la cause de la décomposition, ils ne s'expriment pas d'une façon nette ; ils pensent qu'on pourrait l'expliquer par une attraction plus ou moins grande.

J'arrive maintenant aux expériences de Humphry Davy qui, comme il le dit lui-même, furent commencées en 1800 (10). Il chercha d'abord la réponse à une question en apparence insignifiante. Dans les premières expériences sur la décomposition de l'eau (11), on avait cru remarquer la formation par l'électrolyse de substances alcalines et acides. Cruikshank (12) et Brugnatelli (13, confirmèrent cette observation, et on crut à une transformation de l'eau en alcali et en acide sous l'influence de l'électricité. Simon (14) s'était déjà élevé contre cette opinion, et H. Davy l'a réfutée par des expériences décisives (15).

Davy fit la décomposition dans des vases de différentes matières, verre, agate, or, etc. ; il s'assura ainsi que la nature et la quantité des produits formés varient avec la matière du vase, et il fut conduit à admettre une décomposition du vase. Mais même quand on opère dans un vase d'or, on remarque la formation d'alcali volatil (ammoniaque) et d'acide nitrique. Ceux-ci, conclut-il, sont produits aux dépens de l'air (azote) qui avait été absorbé par l'eau. Pour s'assurer de l'exactitude de cette opinion, il réalise la décomposition dans des espaces clos, pompe l'air qui est au-dessus de l'eau et le remplace par de l'hydrogène. Il réussit ainsi à démontrer que l'eau pure est décomposée par l'action du courant en ses composants, l'hydrogène et l'oxy-

(10) *Phil. Trans.* 1807 p. 2.
(11) *Nicholson's Journ* , IV, 183.
(12) *Ann de chim.*, XXXVII, 233.
(13) *Phil. Mag.*, IX, 181
(14) Gilbert, *Ann. der Phys.*, 1801, 5 Heft , *Ann de chim.*, XLVI, 106.
(15) Bakerian, *Lecture*, 1806.

gène, mais qu'elle n'est pas transformée en d'autres produits ; toutes les observations contraires s'expliquent ou par une action sur la matière du vase où l'on fait l'expérience, ou bien par quelque impureté de l'eau.

Ce travail est sous divers points de vue comparable aux premières expériences de Lavoisier (16). Dans les deux cas, on a cherché à réfuter une assertion reposant sur une observation imparfaite, et cela non par le raisonnement, ni parce qu'elle est en contradiction avec les théories générales, mais en opposant aux anciennes expériences défectueuses des expériences dans lesquelles on a tenu un compte rigoureux de toutes les conditions ; dans les deux cas, le but a été atteint ; l'ancienne manière de voir, qui était fausse, a été remplacée par une autre qui est exacte. On dit souvent que ces résultats, tels que ceux qu'ont obtenus Lavoisier et Davy, sont négatifs, mais vous conviendrez qu'ils peuvent être d'une grande valeur positive.

Davy n'en reste pas là. Il étudie la décomposition des solutions salines et confirme les résultats de Berzélius et Hisinger ; toutefois il procède avec encore plus de précautions et cherche à pénétrer plus profondément les phénomènes.

L'observation directe montre à Davy que l'hydrogène, les alcalis, les métaux, etc., sont mis en liberté par le courant au pôle négatif ; l'oxygène et les acides au pôle positif ; il en conclut que les premiers possèdent une énergie électrique positive, tandis que l'oxygène et les acides ont une énergie électrique négative, qu'ici comme toujours les corps électrisés en sens contraires s'attirent, et c'est pourquoi les corps positifs se séparent au pôle négatif, et inversement. Par cette hypothèse, Davy se fait une représentation ou, si vous préférez, une explication des phénomènes de décomposition qui se produisent dans le circuit. Il va plus loin encore et cherche à ramener la combinaison et la décomposition chimiques à des corps semblables.

Volta (17), comme vous le savez, avait admis que le simple contact de deux corps hétérogènes suffit pour les mettre dans des états électriques opposés ; cette hypothèse lui explique, à lui et à ses nombreux partisans, l'origine du courant électrique.

(16) Voir 2e leçon.

(17) BRUGNATTELLI, *Ann di Chim*, XIII et XIL ; comp. aussi *Ann. de chim*, XL, 225.

Davy se rattache à cette opinion et cherche à en démontrer l'exactitude par des expériences directes (18). Il met en contact avec des métaux des acides secs et isolés, et au moyen de l'électromètre à feuilles d'or, il constate que les métaux sont électrisés positivement et les acides négativement ; il observe des faits analogues en frottant le soufre contre le cuivre ; le premier devient négatif et le second positif. Davy trouve en outre que ces tensions électriques, qui dans le dernier cas, par exemple, à la température ordinaire, étaient très faibles, augmentent beaucoup par la chaleur et qu'elles sont très grandes au point de fusion du soufre. A une température plus élevée encore, les deux corps s'unissent avec incandescence, et le produit obtenu n'est pas électrique. Davy conclut de là que la combinaison repose sur la neutralisation des électricités opposées et que la chaleur et la lumière qui l'accompagnent sont elles-mêmes des conséquences de cette neutralisation. Pour lui l'affinité chimique résulte de la différence de propriétés électriques des corps ; l'affinité croît avec cette différence et diminue avec elle. Si la différence de tension est considérable, l'égalisation se fait avec chaleur et lumière ; si elle est faible, il ne se dégage que peu de chaleur ; mais dans tous les cas où il y a combinaison, l'énergie électrique doit vaincre la cohésion des substances. Davy cherche à prouver directement la dépendance de l'affinité chimique et de l'état électrique, quand il dit (19)

« De même que l'attraction chimique de deux corps cesse lorsqu'on met artificiellement l'un d'eux dans un état électrique différent de celui qu'il possède naturellement, c'est-à-dire quand on lui donne le même état électrique que celui de l'autre, de même on peut augmenter leur affinité en élevant leurs énergies électriques naturelles. Par exemple, le zinc est incapable de s'oxyder quand il est électrisé négativement ; par contre l'argent s'unit facilement à l'oxygène lorsqu'il est fortement électrisé dans le sens positif. Il en est de même pour d'autres métaux ».

En un autre endroit, il remarque que s'il n'y avait pas de cohésion, l'attraction chimique devrait être proportionnelle aux actions électriques ; toutes deux sont des effets de la même force ; si cette force s'exerce sur les masses des corps, on a de

(18) *Phil Trans.*, 1807, p. 32.
(19) *Ibid.*, 1807, p. 39

l'électricité ; si elle s'applique aux dernières particules, on a l'affinité (20). Le courant électrique apporte aux atomes l'électricité qui avait été mise en liberté par la combinaison, et la décomposition a lieu ; le corps positif se rend au pôle négatif, et inversement.

Vous m'accorderez que cette manière de voir procède d'une idée simple et claire et qu'elle explique les faits d'observation d'une façon intelligible ; elle remplit donc les conditions qu'on exige d'une hypothèse scientifique, et elle assure pour toujours à son auteur la réputation d'un chercheur original. La gloire de Davy se répandit rapidement et lorsque, un an plus tard, il réussit à découvrir les métaux des alcalis, il semble avoir le premier montré à la Chimie sa véritable voie. Mais ce furent les derniers rayons de soleil qui illuminèrent la théorie de Davy ; au bout de dix ans nous la voyons abandonnée. Elle devait tomber aussitôt qu'on ne pourrait plus regarder le contact des corps hétérogènes comme la source de l'action électrique. La théorie du contact fut vivement attaquée ; Ritter, notamment (21),montra que les courants galvaniques ne se produisent que s'il y a en même temps des réactions chimiques ; en conséquence, il admet que les phénomènes électriques sont la conséquence d'actions chimiques et que le contact seul ne suffit pas à les produire.

C'est ce qui ne pouvait s'accorder avec la théorie de Davy ; celle-ci fut rejetée pour des raisons d'ordre physique et non d'ordre chimique ; mais déjà un nouveau système s'était élevé qui devait remplacer l'ancien avec avantagee, je veux dire la théorie électrochimique de Berzélius. Je ne vous l'exposerai que dans la prochaine leçon, car il faut d'abord vous familiariser avec les travaux de Berzélius Aujourd'hui pour achever de vous caractériser l'influence de Davy sur la Chimie, je vous dirai quelques mots de la découverte du potassium et du sodium, ainsi que des discussions qui se sont élevées sur la nature de ces corps.

Dans ses recherches sur la transformation de l'eau en corps acides et en corps basiques, Davy avait eu l'occasion d'observer la force décomposante du courant, puisque le verre, l'agate, le feldspath n'avaient pu y résister. L'idée lui vint de soumettre

(20) DAVY, *Elements of chem , philosophy*, p 165.

(21) RITTER, *Elektrisches System*, p 62 ; voir aussi GEHLERTS *Physik Wœrterbuch*, IV, 795.

les alcalis à cette action pour les séparer en leurs composants s'ils n'étaient pas des corps simples (22). Il essaie d'abord des solutions aqueuses concentrées de potasse et de soude, puis, comme il ne réussit pas à obtenir les produits de la décomposition, il fait passer le courant dans l'alcali caustique fondu. Il remarque alors la formation de petits globules métalliques qui brûlent avec un vif éclat dès qu'ils arrivent au contact de l'air. Par des dispositifs convenables, il réussit cependant à isoler de petites quantités de potassium et de sodium, et à étudier leurs propriétés essentielles. En passant je dois faire observer qu'il n'a obtenu le potassium qu'à l'état liquide ; c'est Gay-Lussac et Thénard qui, en 1808, ont donné la préparation des métaux alcalins par réduction au moyen du fer (23) ; disposant de plus grandes quantités des nouveaux corps et ayant employé des matières plus pures, ils ont montré que le potassium est solide à la température ordinaire. Je ne puis me laisser entraîner à vous faire l'histoire complète du potassium et du sodium, dont l'intérêt s'augmente encore parce que les expériences de Davy étaient aussitôt contrôlées par les chimistes français, qui arrivèrent de leur côté à des résultats indépendants contestés par Davy, etc. Cependant il est un point de cette assez vive discussion qui mérite notre attention, ce sont les idées sur la constitution du potassium et du sodium et leur relation avec les alcalis.

Davy avait observé que dans la décomposition des alcalis le potassium et le sodium apparaissent au pôle négatif, tandis que de l'oxygène se dégage en même temps au pôle positif (24). Il avait trouvé aussi que les nouveaux corps ont la propriété de réduire les oxydes métalliques, et il croyait savoir que par leur combustion dans l'oxygène ils régénèrent l'alcali (26). De ces résultats il conclut que les alcalis sont des oxydes métalliques et que les corps obtenus sont précisément les métaux de ces oxydes (27)

Les propriétés physiques de ces corps, notamment leur

(22) *Phil. Trans.*, 1808, p. 1.
(23) *Ann. de Chim.*, LXV, 825.
(24) *Phil. Trans.*, 1808, p. 6.
(25) *Ibid.*, p 19.
(26) *Ibid.*, p. 8.
(27) *Ibid.*, 1808, p. 32.

éclat métallique, témoignent en faveur de cette opinion, tandis que leur faible poids spécifique pourrait être invoqué comme une raison contre elle, raison bien insuffisante, il est vrai. Davy proposa donc pour ces substances les noms de *potassium* et de *sodium*, noms qui par leur terminaison devaient exprimer la nature métallique.

Cette hypothèse sur la constitution des alcalis est si solidement établie chez Davy qu'il considère comme des oxydes beaucoup d'autres corps dont la composition n'a pas encore été bien élucidée. Ainsi il admet, comme ses contemporains, la présence de l'oxygène dans l'acide muriatique ; malgré les expériences de Berthollet (28), il soutient que le gaz ammoniac est un composé oxygéné (29) ; il présume la présence de l'oxygène dans la silice, qu'il essaie de réduire (30), dans les terres, dont il a réussi la réduction (31), et aussi dans le phosphore et le soufre (32), opinion qui fut réfutée par Gay-Lussac et Thénard (33).

Quelque temps après, lorsqu'il s'occupe de l'amalgame d'ammonium (34), qui avait été découvert peu auparavant par Seebeck (35) et étudié plus complètement par Berzélius et Pontin (36), il lui trouve des propriétés analogues à celles des autres amalgames, et il admet qu'il est composé de mercure et d'une substance hypothétique semblable aux métaux. l'*ammonium*, contenant lui-même de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Comparant l'ammonium aux métaux, il en vient à attribuer à ceux-ci une structure semblable à celle de l'ammonium et à supposer qu'ils contiennent de l'hydrogène, ce qui expliquerait leur combustibilité. Davy donne ceci comme une simple possibilité ; il reconnaît avec raison que cette hypothèse est identique à la théorie du phlogistique de Cavendish, et il l'étend naturellement au potassium et au sodium.

Vers le même temps Gay-Lussac et Thénard arrivaient à la

(28) *Mém. de l'Académie*, 1785, p 324 , *Stat chim.*, II, 280.
(29) *Phil Trans.*, 1808, p 35.
(30) *Ibid* , 1810, p 59
(31) *Ibid.*, 1810, p. 16, 62, etc
(32) *Ibid.*, 1809, p 67, etc ; *Ann de Chim* , LXXVI, 145.
(33) *Rech. physico-chimiques*, I, 187.
(34) *Phil. Trans* , 1810, p 37
(35) Gehlen, *Journ. fur. Chemie und Physik*, V. 482
(36) Bibliothèque britannique, 1809, p. 122, Nos 323 et 324.

même idée (37). Ils avaient étudié l'action du gaz ammoniac sur le potassium et avaient observé le dégagement d'hydrogène et la formation d'une matière verte (amidure de potassium). Dans cette expérience effectuée quantitativement, ils ont trouvé que la quantité d'hydrogène dégagée est la même que celle que le même poids de potassuin dégage avec l'eau, et, de plus, ils ont montré que dans la décomposition de la substance verte par l'eau, il se forme, outre l'alcali, une quantité d'ammoniaque égale à celle qui avait été employée. Ils s'expliquent ces observations en supposant que le potassium est formé de potasse et d'hydrogène, que ce dernier est mis en liberté aussi bien par l'eau que par l'ammoniaque, en même temps que la potasse s'unit à l'eau ou à l'ammoniaque. Pour eux l'amidure de potassium était formé de potasse et d'ammoniaque ; l'eau le décomposait en ses constituants.

Dans l'intervalle, Davy était revenu à sa première explication, et il se met à attaquer les derniers résultats de Gay-Lussac et Thénard (38) Mais, au point de vue de la précision des expériences, il est bien loin en arrière de ses adversaires, tandis qu'il est plus ingénieux et plus heureux dans l'interprétation. Pour lui le dégagement d'hydrogène dans l'action du potassium sur l'ammoniaque provient de la décomposition de celle-ci ; la substance verte est composée du potassium et du reste de l'ammoniaque ; quand on la traite par l'eau, cette dernière est décomposée en ses constituants, régénère l'ammoniaque et fournit son oxygène au potassium qui passe à l'état de potasse (39). Comme Davy croit que les alcalis fondus sont anhydres, il trouve dans la préparation du potassium une raison de plus contre la présence de l'hydrogène.

Gay-Lussac et Thénard persistent d'abord dans leur première conviction, que le potassium et le sodium sont des composés de l'hydrogène ; ils y sont soutenus par les résultats de Berthollet (41) et de d'Arcet (42) sur la teneur en eau des alcalis fon-

(37) *Ann. de Chim*, LXVI, 203.
(38) *Ibid.*, LXX, 244.
(39) *Ibid.*, LXXV, 168, 264.
(40) *Ibid.*, LXXV, 299.
(41) *Mém. de la Soc. d'Arcueil*, II, 53.
(42) *Ann. de Chim*, LXVIII, 175.

dus ; mais en 1811, ils se rangent à l'opinion de Davy (43). Le motif de ce changement est dans les faits suivants. Ils avaient observé que dans la combustion du potassium il se forme un corps différent de la potasse, contenant plus d'oxygène que celle-ci (44), et ils font remarquer que la présence de l'hydrogène dans le potassium entraîne la formation d'eau qui devrait se retrouver dans le nouvel oxyde, puisqu'on ne trouve pas d'eau à l'état libre dans les produits de la combustion. En outre, leur corps est décomposé par l'acide carbonique sec avec production d'oxygène et de carbonate de potasse, l'hypothèse conduirait à admettre la présence de l'eau dans des sels où l'analyse n'en indique pas.

Depuis cette époque la simplicité des métaux n'a plus été mise en doute. La nature élémentaire du phosphore et du soufre a été établie de nouveau par des expériences concluantes de Gay-Lussac et Thénard (45), et Berthollet fils a démontré l'absence d'oxygène dans l'ammoniaque (46).

Permettez-moi encore de vous parler d'une discussion scientifique entre Davy, d'une part et Gay-Lussac et Thénard, d'autre part, qui a son importance, car elle a conduit à renverser la théorie des acides de Lavoisier. Il s'agit de la composition de l'acide muriatique. Lavoisier avait admis que cet acide, comme tous les autres, contenait de l'oxygène. La présence n en avait jamais été démontrée ; mais la théorie générale l'exigeait, et comme cette théorie était acceptée par presque tous les chimistes, il semble qu'on ne pouvait mettre en doute l'existence de l'oxygène dans l'acide muriatique. Je dis par « presque tous les chimistes », car Berthollet était d'un autre avis. En 1787, il avait étudié l'acide prussique (47) découvert par Scheele et n'y avait trouvé que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote ; on savait d'ailleurs par les travaux de Scheele que l'hydrogène sulfuré ne contient que les éléments que son nom indique, Berthollet se croyait donc autorisé à admettre d'autres éléments acidifiants que l'oxygène (48). Il semble que son opinion n'ait

(43) *Rech. phys. chim.*, II, 250, etc
(44) *Ibid* , I, 125.
(45) *Ann. de Chim* LXXIII, 229
(46) *Mém. de la Soc. d'Arcueil*, II, 268.
(47) *Ann de Chim.*, I. 30.
(48) Berthollet, *Stat, chim.*, II, 8.

pas eu beaucoup de partisans, mais quant à l'acide muriatique, il le considérait comme un composé oxygéné. Le chlore était regardé comme de l'acide muriatique oxygéné, formé par l'union de l'oxygène avec cet acide.

Cette manière de voir était soutenue par les expériences de Henry et par l'interprétation qu'il en donnait (49). Ce chimiste avait fait passer des étincelles électriques dans de l'acide muriatique gazeux conservé sur le mercure et il avait obtenu de l'hydrogène, en même temps que le mercure était attaqué par ce qu'il croyait être de l'oxygène libre. Cela le conduisit à admettre la présence de l'eau dans l'acide muriatique, opinion qui fut généralement bien accueillie, car beaucoup d'autres recherches paraissaient d'accord avec elle.

En 1808, Davy avait décomposé l'acide muriatique par le sodium et avait obtenu, en même temps que de l'hydrogène, du sel ordinaire, qu'il avait su produire aussi en brûlant du sodium dans le chlore (50). En 1809, il montra que les chlorures métalliques (*muriates*) ne sont pas attaqués lorsqu'on les chauffe avec les anhydrides phosphorique ou silicique, mais que la décomposition commence dès qu'on fait arriver de la vapeur d'eau sur le mélange (51). Davy crut trouver dans l'hypothèse de Henry l'explication de cette expérience : l'acide muriatique ne pouvait se dégager que s'il trouvait la quantité d'eau nécessaire à sa formation. Vers le même temps, Gay-Lussac et Thénard montrèrent que dans l'action de cet acide sur l'oxyde d'argent il ne se forme pas seulement du chlorure d'argent, mais encore de l'eau, qu'ils considéraient comme étant contenue dans l'acide (52).

Ils réalisèrent ensuite la synthèse de l'acide lui-même en exposant à la lumière solaire le mélange de chlore et d'hydrogène (53). A cette occasion, ils donnèrent une théorie complète de l'acide muriatique et du chlore, par laquelle ils croyaient expliquer toutes les expériences effectuées sur ces corps (54).

(49) *Phil Trans.*, 1800, p. 191.
(50) *Ibid.*, 1809, p. 91.
(51) *Ibid* , 1809, p. 93.
(52) *Rec. phys. chim.*, II, 148.
(53) *Ibid.*, II, 159.
(54) *Mém. de la Soc. d'Arcueil*, II, 339 ; *Bull. de la Soc. phil.*, n° 18, mai 1809.

Pour eux, l'acide muriatique est la combinaison d'un radical inconnu, le *muriaticum,* avec l'oxygène et l'eau ; le chlore est l'acide privé d'eau et contenant plus d'oxygène, ou aussi l'acide ordinaire moins l'hydrogène, ce qui explique facilement la synthèse de l'acide chlorhydrique. D'une façon tout aussi logique, ils font découler tous les autres faits de leur hypothèse. Il est vrai que c'est sans résultat que les deux savants ont essayé de prouver directement l'existence de l'oxygène dans l'acide ; ils ont fait passer le gaz acide muriatique sur du charbon chauffé au rouge et ils n'ont observé aucun changement ; ce résultat négatif leur a suggéré une autre interprétation (55) Ils reconnaissent que l'hypothèse suivant laquelle le chlore (*acide muriatique oxygéné*) serait un corps simple et l'acide muriatique un composé hydrogéné de ce corps, pourrait aussi servir de base aux faits observés, mais ils préfèrent s'en tenir à l'opinion ancienne.

H. Davy qui, comme il semble, est arrivé de lui-même à l'hypothèse considérée seulement comme possible par Gay-Lussac et Thénard, en est, au contraire, un partisan convaincu (56). Il attache une grande valeur à ce qu'elle concorde avec l'idée de Schèele, pour qui le chlore était l'acide muriatique déphlogistiqué, et il cherche à la défendre par le raisonnement et par l'expérience. Il fait d'abord remarquer que le chlore passe à l'état d'acide muriatique, non quand on lui enlève de l'oxygène, mais quand il réagit avec des corps hydrogénés, que lui-même est un corps neutre, ce qui ne peut concorder avec la théorie de Lavoisier si l'on admet l'ancienne hypothèse, car il faudrait admettre aussi que la combinaison d'oxygène avec un acide peut donner une substance indifférente vis-à-vis du tournesol ; enfin il montre aux chimistes à combien de substances hypothétiques on est obligé de recourir pour maintenir l'ancienne opinion, tandis que la nouvelle interprète les faits de la manière la plus simple.

Gay-Lussac et Thénard ne veulent pas céder. En 1811, lorsqu'ils publient leurs études sous le titre : *Recherches physico-chimiques*, ils font la comparaison des deux théories et montrent que toutes deux s'accordent avec les faits (57) ; malgré

(55) *Mém. de la Soc d'Arcueil.*
(56) *Ann. de Chim.*, LXXVI. 112 et 129.
(57) *Rech. phys. chim.*, II, 94.

cela, ils se déclarent contre le nouveau système. Le motif qu'ils invoquent mérite d'être cité : Si le chlore était un corps simple, le sel marin sec devrait décomposer l'eau en s'y dissolvant pour donner un muriate de soude, ce qui leur paraît plus qu'invraisemblable. En outre, ils étaient de trop grands admirateurs de Lavoisier pour abandonner si facilement le principe qu'il avait posé, que tous les acides contiennent de l'oxygène.

Cependant leur résistance eut peu d'effet ; la puissance des faits était trop grande, et Gay-Lussac était un esprit trop perspicace pour ne pas se rendre à l'évidence. D'ailleurs ce sont surtout ses propres expériences sur l'iode (58), récemment trouvé par Courtois et décrit par Clément (59), qui ont modifié sa manière de voir ; il reconnut et fit ressortir l'analogie de ce corps avec le chlore et enfin la découverte de l'acide iodhydrique, en 1813, acheva de le rallier à la théorie de Davy. A partir de ce moment, cette théorie s'établit de plus en plus solidement et Berzélius lui-même ne peut changer la direction des idées, bien que, dans un travail publié en 1815, il fasse tous ses efforts pour retenir les chimistes de franchir un passage si hasardeux (60). Après avoir rappelé que l'hypothèse du *muriaticum* est toujours en état de rendre compte des faits, il fait remarquer qu'elle seule concorde avec la théorie générale des acides, tandis que supposer qu'il n'existe pas d'oxygène dans l'acide muriatique, c'est élever une barrière entre cet acide et les autres, avec lesquels il a une si grande ressemblance. Les sels devraient aussi être divisés en deux classes, c'est-à-dire que dans un groupe de corps dont les propriétés sont semblables sous tant de rapports, il faudrait admettre des différences de constitution. Il croit de plus pouvoir déduire des lois des combinaisons que le chlore n'est pas un élément. Je n'insiste pas sur ce sujet, car ses arguments eurent peu de succès ; il venait trop tard. L'étude de l'acide prussique, faite par Gay-Lussac la même anneé (61), prouve d'une façon irréfutable la nature acide de ce composé et l'absence d'oxygène. Ainsi la définition des acides et du principe acidifiant de Lavoisier et de Berzélius ne peut plus se maintenir.

(58) *Ann. de Chim.*, XCI, 5.
(59) *Moniteur* 1813, n^{os} 336 et 346.
(60) Schweigger's *Journ. f. Chem.*, XIV, 66.
(61) *Ann. de Chim.*, CV, 136.

On chercha alors une autre cause du caractère acide. A cette époque, l'idée d'acide était tellement déterminée, les corps appartenant à cette classe étaient si nettement séparés des autres substances qu'on devait nécessairement se demander la cause de cette différence. Il ne faut pas se dissimuler que Lavoisier et même les chimistes du commencement du XIX^e^ siècle étaient encore dominés par les idées des philosophes grecs. De même que ces philosophes attribuaient les propriétés générales à l'existence d'un principe commun et les personnifiaient en quelque sorte dans ce principe, par exemple, ils expliquaient la combustibilité par la présence d'une matière du feu, ainsi Lavoisier et ses partisans croyaient avoir trouvé dans l'oxygène le principe producteur de la propriété acide.

C'est pourquoi Davy, dès qu'il se fut convaincu que l'acide muriatique est formé de chlore et d'hydrogène, exprime l'idée que c'est le chlore qui est le principe acidifiant et l'hydrogène la base, le radical (62). Plus tard Gay-Lussac introduit le nom d'*hydracides* pour les acides dépourvus d'oxygène et range dans ce groupe les acides chlorhydrique, cyanhydrique, sulfhydrique et iodhydrique (63). Quand même la cause de l'acidité serait dans le chlore, l'iode, etc., plutôt que dans l'hydrogène, peu importe ; ce dernier est l'élément commun à tous et est tout désigné pour fournir la terminaison du nom. Les recherches de Davy sur les acides chlorhydrique et iodhydrique le conduisent à des conceptions beaucoup plus générales. « Les propriétés acides ne doivent pas résulter d'un élément particulier, mais de combinaisons particulières de divers éléments (64) ».

Alors il cherche à prouver que ce n'est pas dans l'oxygène que réside la cause du caractère particulier des acides. Si, par exemple, on unit de l'oxygène au sel marin, la neutralité de la combinaison n'est pas troublée, tandis que, d'autre part, la capacité de saturation de l'acide chlorique n'est pas changée quand on lui enlève tout son oxygène. Ceci détermine Davy à ne plus considérer l'acide chlorique comme un oxyde du radical chlore (conformément à la théorie de Lavoisier) qui, uni à l'eau, forme l'acide hydraté ; il trouve que l'acide chlorique ne

(62) *Phil. Trans* , 1810, p. 231.
(63) *Ann. de Chim.*, XCI, 148 , XCV, 162.
(64) *Phil. Trans.*, 1815, p. 218.

peut exister sans eau, et il y voit un composé ternaire d'hydrogène, de chlore et d'oxygène. De même l'existence de l'euchlorine, qu'il obtient au moyen de l'acide chlorique et de l'acide chlorhydrique (65), lui donne raison contre l'hypothèse de Lavoisier sur les acides.

Nous trouvons dans les discussions de Davy les bases d'une nouvelle théorie des acides, mais il ne l'a pas suffisamment développée ; il aurait peut-être évité la division que l'on commençait à faire entre les oxacides et les acides dépourvus d'oxygène. On peut dire la même chose de Dulong ; ce chimiste, en 1815, lut à l'Académie des sciences de Paris un mémoire où il exposait ses idées sur les acides ; malheureusement ce travail ne paraît pas avoir été imprimé *in extenso* et je ne puis vous en dire que peu de choses (66). Dulong étudiait alors l'acide oxalique. La façon de se comporter de quelques-uns de ses sels, qui perdent de l'eau par la chaleur, lui suggéra l'idée qu'on pourrait considérer cet acide comme un composé de l'acide carbonique avec l'hydrogène, et ses sels comme des hydrocarbonates. Lors de la saturation par un oxyde métallique, l'oxygène de celui-ci s'unit à l'hydrogène de l'acide pour former de l'eau, qui peut être chassée, et il reste une combinaison d'acide carbonique et de métal. Nous trouvons ici pour la première fois (chez Dulong et chez Davy) l'idée que l'eau qui prend naissance dans la formation des sels n'était pas contenue d'avance dans l'oxacide et que le métal n'est pas contenu dans le sel à l'état d'oxyde, mais simplement comme métal.

On dit que Dulong avait la même manière de voir en ce qui concerne les autres acides, mais il est regrettable que le développement de ses idées ne nous soit pas parvenu. D'ailleurs de telles hypothèses trouvaient alors peu d'écho ; de toute part s'élevaient des voix pour les condamner. Gay-Lussac (67) s'en déclare l'adversaire décidé, et Berzélius, qui commençait à exercer une influence prépondérante, tout en accordant l'existence d'acides non oxygénés, établissait une distinction très rigoureuse entre ceux-ci et les acides ordinaires, et de même entre leurs sels, les sels haloïdes et les sels amphides.

(65) *Phil. Trans*, 1811, p. 155.

(66) *Mém. de l'Acad.*, 1813-1815 ; *Histoire*, p. CXCVIII ; voir aussi SCHWEIGGER's *Journ. f. Chem.*, XVII, 229.

(67) *Ann. de Chim. et de phys.*, I, 157 (1816).

Toutefois nous ne devons pas traiter à part cette partie du système de Berzélius ; il faut en examiner tout l'ensemble et l'enchaînement ; ses idées sont de la plus grande importance, car elles ont pendant vingt ans régné sur la chimie théorique ; nous leur consacrerons la prochaine leçon.

SIXIEME LEÇON

Berzélius et son système chimique. — Loi de Dulong et Petit. — Isomorphisme. — Hypothèse de Proust. — Détermination des densités de vapeur par Dumas. — Gmelin et son école.

Berzélius a édifié ses théories sur la base du dualisme. Avant lui, on avait déjà envisagé la plupart des combinaisons comme formées de deux parties. Les expériences électrochimiques ont permis de généraliser cette manière de voir, ce qui fut une partie importante de l'œuvre de Berzélius. Pour lui, les corps composés sont formés par la juxtaposition des atomes (1). Des dernières particules des éléments se forment des combinaisons du premier ordre, qui elles-mêmes produisent des combinaisons du second ordre, etc.

Pour Berzélius, comme pour ses prédécesseurs, la cause de l'union de deux atomes est toujours l'affinité, mais pour lui, comme pour Davy, l'affinité est la conséquence des propriétés électriques des dernières particules. Il se distingue cependant du chimiste anglais d'une façon essentielle par le mode de répartition qu'il admet pour l'électricité ; aussi ne peut-on comparer les deux théories au point de vue de leur importance pour notre science. Davy avait certainement exprimé des idées géniales sur la relation des phénomènes chimiques et électriques ; mais de ces hypothèses, au moyen desquelles il a très bien ex-

(1) *Essai sur la théorie des proportions chimiques, et sur l'influence de l'électricité*, 1819, p. 260 ; voir aussi Berzélius, *Lehrbuch der Chemie*, 1 Auflage, 3 Band, 1 Abt. ; comp aussi Schweigger's *Journ. f. Chem. und Phys.*, VI, 119, 1812.

pliqué une série de faits, il n'a pas su tirer une théorie générale pouvant servir de base à l'édifice chimique. C'est ce qu'a fait Berzélius ; il s'est posé comme tâche de sa vie d'établir en chimie un système uniforme applicable à tous les faits connus ; cette tâche, il l'a remplie. Ses idées ont donc été pour le développement de la chimie, d'une importance beaucoup plus grande que celles de Davy.

Selon Berzélius, ce n'est pas par le contact de deux corps que l'électricité se produit, mais elle est une des propriétés de la matière, et l'on suppose que chaque atome possède deux pôles électriques opposés (2) ; mais ceux-ci ne contiennent pas des quantités d'électricité égales et les atomes sont unipolaires, l'électricité de l'un des pôles prédominant sur celle de l'autre, de telle sorte que chaque atome (et aussi chaque élément) paraît être électrisé positivement ou négativement. Sous ce rapport les corps peuvent être rangés en une série telle que chaque terme est plus électronégatif que les suivants (série des tensions). L'oxygène est le premier ; il est électronégatif d'une façon absolue (3), tandis que les autres corps ne sont que relativement positifs ou négatifs, selon qu'on les compare aux éléments qui les précèdent ou qui les suivent dans la série. D'ailleurs la série des tensions n'est pas une table d'affinité comme celles de Geoffroy et de Bergmann ; elle n'exprime pas, par exemple, l'affinité des différents corps pour l'oxygène ; Berzélius n'a pas oublié les leçons de Berthollet : l'affinité n'est pas quelque chose de constant, d'indépendant des conditions physiques, comme doit l'être l'unipolarité spécifique ; aussi le savant suédois sait-il bien que l'oxygène peut être enlevé aux métaux par le carbone ou par le soufre, c'est-à-dire par d'autres corps électronégatifs. L'affinité est déterminée principalement par l'intensité de la polarité, par la quantité d'électricité contenue dans chacun des pôles. Celle-ci est variable ; elle change surtout avec la température ; en général elle augmente par addition de chaleur, et l'on s'explique

(2) *Essai*, etc., p. 85.

(3) Dans Schweigger's *Journ. f. Chemie*, VI, 129, où il expose en détail sa théorie électrochimique, Berzélius appelle l'oxygène électropositif.

pourquoi certaines combinaisons ne se produisent qu'à température élevée (4).

Lors de l'union de deux éléments, les atomes se juxtaposent avec leurs pôles apposés en regard et échangent leurs électricités libres, ce qui donne lieu à des phénomènes thermiques et lumineux. Ceci explique encore la vieille maxime : *Corpora non agunt nisi soluta,* car l'état fluide seul permet une mobilité suffisante des dernières particules. Quand un composé est soumis au courant électrique, celui-ci rend aux atomes leur polarité originelle, et la molécule se décompose.

Une combinaison du premier ordre n'est pas sans action électrique (non plus que sans action chimique), puisqu'un pôle seulement est neutralisé ; elle est encore unipolaire et peut entrer dans d'autres combinaisons (du second ordre) qui sont encore douées de forces électriques ; cependant les intensités de ces forces diminuent à mesure que l'ordre de la combinaison s'élève, car les polarités se composent de plus en plus. D'après Berzélius, l'unipolarité spécifique des oxydes ne dépend que du radical ou de l'élément uni à l'oxygène. Celui-ci engendre des corps électropositifs et électronégatifs (alcalis et acides) ; il ne peut être la cause de deux effets opposés ; il n'est la cause ni de l'un ni de l'autre (5).

Toutes les actions chimiques et tous les phénomènes thermiques et lumineux qui les accompagnent sont, aux yeux de Berzélius, produits par l'électricité, qui est « la première force agissante de la nature qui nous entoure (6) ».

Pour qu'un corps C décompose une combinaison AB, de façon que B soit mis en liberté, il faut qu'il puisse neutraliser une plus grande quantité de la polarité électrique de A que B ne peut le faire. De plus, une double décomposition entre AB et CD ne peut avoir lieu que si les polarités sont mieux égalisées dans AC et BD qu'elles ne l'étaient auparavant. Dans de telles réactions, Berzélius, comme Berthollet, admet l'influence de la quantité présente et de la cohésion sur le phénomène résultant, mais il diffère du savant français en ce sens qu'il considère

(4) *Lehrb. d. Chem.*, Dresden, 1827, III, 1 Abt, p. 73.
(5) *Ibid.*, III, 1 Abt., p. 76.
(6) *Ibid.*, III, 1 Abt., p. 77.

l'affinité comme indépendante de la capacité de saturation et comme fonction de la polarité électrique.

Cette théorie est la base des conceptions dualistiques. Berzélius l'établit en ces termes (7) .

« Si les vues électrochimiques sont exactes, il en résulte que toute combinaison chimique dépend uniquement de deux forces opposées, de l'électricité positive et de l'électricité négative, et que tout composé doit être formé de deux parties réunies par l'effet de leur réaction électrochimique, car il n'y a pas une troisième force. *Il résulte de là que tout corps composé, quel que soit le nombre de ses constituants, peut être séparé en deux parties, dont l'une est électriquement positive et l'autre négative.* Ainsi le sulfate de soude, par exemple, n'est pas formé par du soufre, de l'oxygène et du sodium, mais bien par de l'acide sulfurique et de la soude, qui peuvent être de nouveau séparés en un constituant positif et un constituant négatif. De même l'alun ne peut être considéré comme formé par ses éléments, mais bien comme le produit de la réaction entre le sulfate d'alumine, élément négatif, et le sulfate de potasse, élément positif ; ainsi la théorie électrochimique justifie ce que j'ai dit des atomes composés, du premier, du second, du troisième ordre, etc. ».

Comme vous le voyez, Berzélius s'était fait une idée déterminée de la constitution des sels ; il alla même jusqu'à ne pas vouloir admettre qu'une substance pût être formée par ses constituants élémentaires. Il crut pouvoir, principalement par la division produite sous l'influence du courant, déterminer l'arrangement des atomes dans les combinaisons d'une façon si exacte qu'il n'admettait pas la possibilité d'un autre mode de groupement.

Après les combinaisons, Berzélius examine les solutions, qu'il ne range pas dans la même classe que les premières, parce qu'il a observé l'absorption de chaleur dans la dissolution, et qu'il ne peut, par suite, y avoir d'échange électrique (8).

Avant de pénétrer plus profondément dans les détails du système de Berzélius et de vous parler de son intéressante et si importante méthode de détermination des poids atomiques, je dois

(7) *Lehrb. d. Chem.*, III, 1 Abt., p. 79.

(8) *Ibid*, III, 1 Abt., p. 80.

vous dire quelques mots de la nomenclature (9) et de la notation (10), qu'il avait proposées quelques années auparavant. Je le ferai rapidement, puisque sa nomenclature n'est qu'un perfectionnement de celle de Guyton, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy (11) ; je me bornerai donc à ce qui est essentiel ou caractérise le point de vue de Berzélius.

Les corps sont divisés en pondérables et impondérables. A ces derniers appartiennent l'électricité, le magnétisme, la chaleur et la lumière. Les premiers comprennent les éléments, les combinaisons, les solutions, les mélanges. Les corps simples sont des métaux ou des métalloïdes. Berzélius emploie ici un mot dont s'était déjà servi Erman (12) pour désigner les métaux des alcalis et des terres, mais il lui donne la signification que nous avons conservée.

Les combinaisons de l'oxygène sont des *oxydes* ou des *acides*. Les corps de cette classe qui n'ont ni des propriétés basiques ni des propriétés acides et qui contiennent relativement peu de l'élément négatif sont appelés *sous-oxydes* : ceux qui sont basiques et peuvent former des sels portent simplement le nom d'*oxydes*. Si un élément ou un radical forme avec l'oxygène deux composés analogues, on les distingue par la terminaison ajoutée au nom spécifique, ce qui est facile dans la nomenclature latine proposée par Berzélius ; par exemple, *oxydum ferrosum* (contenant une moindre proportion d'oxygène) et *oxydum ferricum*. Enfin on distingue encore des *superoxydes* ou *peroxydes*, qui contiennent relativement beaucoup d'oxygène et doivent être partiellement réduits avant de pouvoir former des sels.

La façon dont Berzélius envisage les composés de l'eau est assez intéressante : l'eau peut être unie à un corps sous trois formes différentes.

Ou bien elle joue le rôle d'acide, comme dans les alcalis caustiques, ou bien le rôle de base, quand elle est unie aux acides ; dans ces deux cas, elle est de l'eau d'hydratation, tandis qu'elle entre dans les sels à l'état d'eau de cristallisation, d'où elle peut être enlevée sans altérer essentiellement la na-

(9) *Journ. de Phys.*, LXXIII, 253.
(10) *Essai sur la théorie*, etc., p. 111.
(11) Voir p. 29.
(12) Gilbert, *Ann. der Phys.*, XLII, 45.

ture du sel. La langue symbolique de Berzélius lui est originelle ; elle s'est montrée tellement pratique que nous l'avons conservée presque sans altération. Le poids atomique d'un élément est représenté par la première lettre du nom latin ; en plaçant à la suite l'un de l'autre les symboles des éléments qui entrent dans un composé, on obtient l'atome (poids atomique) de ce composé ; s'il y a plusieurs automes d'un même élément, on l'indique par un chiffre placé à droite et en haut (ou en bas) du symbole de cet élément. Une exception est faite pour ce qu'on nomme les doubles atomes (deux atomes d'un élément qui sont unis ensemble) ; alors on les représente par le symbole atomique barré d'un trait horizontal ; ainsi par exemple, $\bar{\mathrm{H}} = \mathrm{H}^2$, deux atomes d'hydrogène; $\bar{\mathrm{H}}\mathrm{O} = \mathrm{H}^2\mathrm{O}$, un atome d'eau, formé de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

Dans les combinaisons plus complexes, on sépare certaines lettres des autres par le signe + ; le mode de séparation est déterminé par la conception dualistique. Pour plus de brièveté, l'atome d'oxygène est quelquefois représenté par un point et l'atome de soufre par un trait vertical, que l'on met au-dessus du symbole de l'élément auquel l'oxygène ou le soufre sont fixés ; ce mode de représentation est d'ailleurs abandonné.

Nous en resterons là de ces indications et nous passerons à un objet bien plus important du système de Berzélius, à la façon dont il détermine le nombre d'atomes d'une combinaison. Berzélius est le premier qui ne s'appuie pour cela que sur des faits chimiques et physiques ; il rejette absolument les règles de Dalton et montre leur manque de base : « Quand même on ne connaîtrait qu'une seule combinaison de deux corps, il y a quelque chose d'arbitraire de supposer, sans tenir compte de ses propriétés, que cette combinaison est formée d'un atome de chacun des éléments composants (13) ».

Qu'il y ait d'autres lois qui règlent le nombre des atomes qui se combinent entre eux, c'est ce que Berzélius cherche à établir. Il dit :

« Si un nombre illimité d'atomes d'un élément pouvaient s'unir à un nombre également illimité d'atomes d'un autre élément, on obtiendrait un nombre infiniment grand de combi-

(13) *Lehrb. d. Chem.*, III, 1 Abt., p. 108.

(14) *Ibid.*, p. 88.

naisons qui différeraient si peu par leur composition que les meilleures analyses ne pourraient montrer de différence. L'hypothèse que les corps sont formés d'atomes indivisibles dont la juxtaposition forme les combinaisons chimiques ne suffit donc pas pour expliquer les proportions multiples ; il faut encore qu'il y ait certaines lois qui régissent l'union des atomes et limitent le nombre des combinaisons ; ce sont surtout ces lois dont les proportions chimiques dépendent ».

La loi des volumes de Gay-Lussac fournit un premier point d'appui. Elle paraît donner une réponse non équivoque à la question, puisque, pour Berzélius, atome et volume sont identiques quand il s'agit des gaz simples. « Par exemple, nous connaissons avec une parfaite certitude les nombres relatifs des atomes d'azote et d'oxygène dans les divers composés oxygénés de l'azote, ceux de l'azote et de l'hydrogène dans l'ammoniaque, ceux du chlore et de l'oxygène dans les composés de ces deux éléments, etc., (16) ». Pour les gaz, la loi des proportions multiples trouve sa confirmation dans la loi de Gay-Lussac ; Berzélius peut compter le nombre des atomes qui s'unissent en mesurant les volumes. Par exemple, deux volumes d'hydrogène se combinant à un volume d'oxygène, l'eau est formée de deux atomes d'hydrogène et de un atome d'oxygène. Il ne comprend pas qu'on puisse en cela être d'une autre opinion, et il engage une polémique avec Thomson qui supposait que dans un volume d'hydrogène il y avait deux fois moins d'atomes que dans le même volume d'oxygène.

« On a admis que l'eau était composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène ; mais comme elle contient deux volumes de ce dernier gaz pour un volume du premier, on en a conclu que dans l'hydrogène et dans les corps combustibles en général, le poids de l'unité de volume n'est que la moitié du poids de l'atome, tandis que dans l'oxygène l'unité de volume et l'atome auraient même poids. Comme ceci n'est qu'une supposition arbitraire dont l'exactitude n'a jamais été vérifiée, il me paraît bien plus simple et plus conforme à la vraisemblance d'admettre le même rapport pondéral entre le volume et l'atome dans les gaz combustibles que dans l'oxygène, car rien ne fait soupçonner une diversité de cette nature dans les deux sortes de gaz. Si l'on

(16) *Lehrb. d. Chem.*, III, 1 Abt, p. 89.

considère l'eau comme formée de deux atomes de radical et d'un atome d'oxygène, la théorie corpusculaire (atomique) et la théorie des volumes coïncident, de sorte que leur diversité ne consiste que dans l'état d'agrégation où elle nous présente les corps (17).

Il est à noter que Berzélius n'étend pas son idée de l'identité du volume et de l'atome aux gaz composés, que les atomes de ces derniers n'occupent pas le même volume que ceux des gaz simples, ni même des volumes égaux entre eux. C'est ce qui ressort des déterminations des poids atomiques ; pour Berzélius, H = 1 = 1 vol. = 1 atome d'hydrogène; H^2O = 18 = 2 vol. = 1 atome d'eau ; HCl = 73 = 4 vol. = 1 atome d'acide chlorhydrique, etc. (18).

Berzélius n'accepte pas précisément la différence entre l'atome physique et l'atome chimique introduite par Avogadro et Ampère, et il cherche à tourner la difficulté qui avait porté Dalton à rejeter la loi de Gay-Lussac, en établissant une démarcation complète entre les gaz simples et les gaz composés.

Il va de soi que la loi des volumes, avec les déductions qu'en tire Berzélius, ne suffit pas ; on ne peut l'employer pour la détermination du nombre relatif des atomes que dans un nombre très restreint de combinaisons, et le fondateur du premier système de chimie dut chercher d'autres points d'appui d'une utilité plus générale. Il pose les règles suivantes (19), qui toutefois ne s'appliquent qu'aux corps inorganiques :

I. *Un atome d'un élément ne s'unit qu'à 1, 2, 3, etc., atomes d'un autre élément.*

Il n'indique pas la limite ; en 1819, il croit cependant qu'il est rare que plus de 4 atomes d'un élément s'unissent à un atome d'un autre élément ; plus tard (1828), il laisse tomber cette restriction.

II. *Deux atomes d'un élément peuvent s'unir à 3 ou 5 atomes d'un autre élément.*

Cette règle le conduit à la discussion de cette question, savoir

(17) *Lehrb. d. Chem.*, III, 1 Abt, p. 44.

(18) Il est vrai que Berzélius appelle atome d'acide chlorhydrique HCl = 36,5 tandis que HCl est le double atome : mais en réalité il emploie surtout la formule HCl.

(19) *Essai sur la théorie*, etc., p. 30.

si une combinaison de 2 atomes d'un élément avec 4 ou 6 atomes d'un autre élément est identique ou non avec le composé de 1 atome du premier et de 2 ou 3 atomes du second élément. Dans son traité (1828), il incline pour la seconde réponse ; à cette époque on connaissait déjà des corps isomères

Les lois des combinaisons des atomes composés du premier, du second, du troisième ordre, etc., sont tout à fait analogues ; cependant il y a certaines restrictions provenant de ce que « lorsque des atomes composés s'unissent, ils ont l'élément électronégatif ou, plus rarement l'électropositif commun, et les rapports suivant lesquels ces atomes se combinent sont déterminés par l'élément commun, de telle façon que les quantités de celui-ci dans les deux composants soient entre elles comme 1 est à 1, 2, 3, 4, 5, 6 etc., comme 3 est à 2 ou 4, ou enfin comme 5 est à 2, 3, 4, 4 1/2 et 6 (20) ».

Il est intéressant de voir de quelle manière Berzélius détermine à l'aide de ces règles le nombre des atomes contenus dans une combinaison. Comme exemple je prendrai les composés oxygénés, qui sont incontestablement de la plus haute importance.

Berzélius croit avoir trouvé (surtout par la considération des rapports volumétriques chez les gaz) que c'est ordinairement de l'élément électronégatif, qu'il y a plusieurs atomes, et les règles précédentes deviennent dans le cas actuel (21) :

I. Si un élément ou radical forme plusieurs oxydes et que les quantités d'oxygène contenues dans ces oxydes soient, vis-à-vis d'une même quantité de l'autre élément, dans le rapport de 1 à 2, on doit admettre que la première combinaison est formée de 1 atome du radical pour 1 atome d'oxygène, la seconde de 1 atome du radical pour 2 atomes d'oxygène (ou 2 atomes du radical pour 4 atomes d'oxygène). Si le rapport est de 2 à 3, la première combinaison contient 1 atome du radical et 2 atomes d'oxygène, et la seconde 1 atome de radical et 3 atomes d'oxygène, etc.

Conformément à cette règle, Berzélius, en 1819, écrit l'oxyde de sodium NaO^2 et le peroxyde NaO^3 ; ses formules pour les autres oxydes sont analogues. De là vient que les poids atomiques

(20) *Lehrb d Chem.*, 3 Aufl., V 35.

(21) *Essai sur la théorie*, etc , p. 118

qu'il donne pour les métaux sont deux fois plus grands que ceux qu'il adopte plus tard (1828) comme définitifs (22). Guidé par les motifs que nous allons voir, il ajoute à la règle I, dans son *Traité*, le complément suivant (23) :

Si le rapport des quantités d'oxygène est celui de 2 à 3, dans la première combinaison, 1 atome du radical peut aussi être uni à 1 atome d'oxygène, et dans la seconde 2 atomes du radical être unis à 3 atomes d'oxygène.

II. Si un oxyde positif s'unit à un oxyde négatif, par exemple une base à un acide, l'oxygène dans ce dernier est un multiple par un nombre entier de l'oxygène du premier, et ce nombre est ordinairement celui des atomes d'oxygène de l'oxyde négatif.

Ce sont les deux seules règles que Berzélius établit en 1819 dans sa théorie des proportions chimiques. Dans la traduction de la 2e édition de son *Traité* (1re édition allemande) viennent s'en ajouter de nouvelles suggérées par la découverte de l'isormorphisme par Mitscherlich et par les relations que Dulong et Petit ont trouvées (1819) entre les poids atomiques des éléments solides et leurs chaleurs spécifiques.

Comme ces deux recherches sont de haute importance pour les vues de Berzélius au sujet de la question qui nous occupe, je vais en indiquer les résultats avant de continuer l'exposé de la détermination des poids atomiques.

Dulong et Petit montrent par des expériences précises (24) que les produits des chaleurs spécifiques du bismuth, du plomb, de l'or, du platine, de l'étain, de l'argent, du zinc, du tellure, du cuivre, du nickel, du fer, du cobalt et du soufre par les poids atomiques de ces éléments sont presque égaux et en concluent que cette proposition s'applique à tous les corps simples et peut servir à la détermination des poids atomiques vrais.

Pour établir leur loi, Dulong et Petit ont pris les poids atomiques de la plupart des métaux par rapport à celui du soufre ; ils avaient des nombres deux fois moindres que ceux que Berzélius avait donnés en 1819. Pour le soufre ils adoptaient, comme Ber-

(22) *Jahresbericht uber die Fortschritte der physikalischen Wissenschaften*, von JAKOB BERZÉLIUS ; traduit du suédois en allemand par WOEHLER ; 1828, p. 73.

(23) *Lehrb. d. Chem*, III, 1 Abt., p. 90.

(24) *Ann. de Chim. et de Phys*, X, 395.

zélius, le nombre 201 (O = 100) ; mais ils faisaient Fe = 339, tandis que Berzélius avait donné 693. Le poids atomique de l'argent n'était d'après leur règle, que le quart du nombre de Berzélius. Pour le tellure et le cobalt, ils sont arrivés à des résultats encore plus discordants, et qui ne méritent aucune confiance, car d'autres expérimentateurs ont trouvé par la suite (Regnault (25) et Kopp (26)) des nombres qui concordent beaucoup mieux.

A cette occasion, je dois vous dire que Neumann a montré en 1831 (27) que la loi de Dulong et Petit peut être étendue aux combinaisons qui ont une composition semblable, c'est-à-dire que les produits de la chaleur spécifique par le poids équivalent (expression de Neumann) sont égaux. La proposition fut vérifiée principalement pour les carbonates et les sulfates.

Avant de passer aux résultats si intéressants de Mitscherlich, il est nécessaire de vous rappeler quelques notions antérieures. Pour Haüy la forme cristalline (forme fondamentale) était un caractère essentiel pour la détermination de la nature d'un corps ; une forme différente était l'indice d'une composition différente (28), ce que Berthollet (29) n'admettait pas. Gay-Lussac avait remarqué en 1816, que les cristaux d'alun de potasse augmentent de volume dans une solution concentrée d'alun d'ammoniaque sans modifier leur forme (30) ; des observations analogues et très intéressantes ont été faites par Beudant (31), et dès 1817 J. N. Fuchs (32) montrait la similitude des formes cristallines de l'arragonite, de la strontianite et de la cérusite.

Gehlen dit avoir réussi à obtenir des cristaux d'alun de soude de même forme que les cristaux d'alun de potasse (33).

Ce n'étaient que des observations isolées qui ne pouvaient

(25) *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), LXXIII, 5 ; (3), I, 129 ; IX, 322, etc.

(26) *Ann. der Chem. u. Pharm., Supplementband,* III, 291

(27) *Pogg , Ann. Phys. Chem.,* XXIII, 1.

(28) *Traité de minéralogie.*

(29) *Stat. chim.,* I, 433.

(30) Kopp, *Gesch. der Chem.,* II, 406.

(31) *Ann. de Chim. et de Phys.,* IV, 72 , VII, 399 ; VIII, 5 ; XIV, 326.

(32) *Schweig, Journ.* XIX, 133.

(33) *Ibid.,* XV, 383, Anmerk.

ébranler la doctrine de Haüy et qui n'acquirent de l'importance que par la découverte de l'isomorphisme par Mitscherlich (34). Ce savant établit en 1820 que les phosphates et les arséniates correspondants cristallisent avec le même nombre de molécules d'eau et possèdent la même forme cristalline ; même les formes secondaires sont identiques. Déjà on admettait que les acides contenaient le même nombre d'atomes, et Mitscherlich en vint à penser que c'est la similitude de la constitution atomique qui entraîne l'identité de la forme. Il réussit à vérifier cette idée par une nombreuse série de faits. Il appela corps *isomorphes* les corps qui dans des combinaisons correspondantes présentent la même forme cristalline et peuvent cristalliser ensemble, se remplacer mutuellement dans des proportions indéterminées. Il montra l'isomorphisme de l'acide sélénique et de l'acide sulfurique ; celui de la magnésie, de l'oxyde de zinc, de l'oxydule de nickel, de l'oxydule de fer, etc. dans leurs sulfates neutres, etc. ; celui de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. De plus, il fit voir que l'observation de Beudant, suivant laquelle le vitriol de fer et le vitriol de cuivre, qui sont des sels inégalement hydratés et de formes cristallines différentes, cristallisent ensemble, repose sur ce fait que la proportion d'eau de l'un des composés change et devient égale à celle de l'autre.

D'autres chercheurs ont confirmé la loi de Mitscherlich par de nombreuses observations (35), de sorte qu'on attribua une grande importance à la forme cristalline et qu'on crut trouver en elle une excellente donnée pour déterminer la constitution atomique des corps. Berzélius qui vit aussitôt la portée de cette découverte, l'utilisa pour l'édification de son système. L'isomorphisme le conduisit à la règle suivante (36) :

III Si un corps est isomorphe d'un autre corps dans lequel on connaît le nombre des atomes, ce nombre est connu pour les deux corps, car l'isomorphie est une conséquence mécanique de l'égalité de la constitution atomique.

(34) *Ann. de Chim. et de Phys.*, XIV, 172 ; XIX, 350 , XXIV, 264 et 355.

(35) Littérature indiquée dans l'art. « Isomorphismus » du *Handwœrterbuch der Chemie* de LIEBIG, POGGENDORF et WOEHLER. Dans l'art. « Isomorphie », ARZRUNI donne le développement récent de la doctrine de l'Isomorphisme.

(36) *Lehrb d. Chem.*, III, 1 Abt., p. 91.

Guidé par ces règles, Berzélius cherche d'abord le nombre d'atomes contenus dans une combinaison, de laquelle il peut ensuite déduire les poids atomiques. Il sait que ces règles ne peuvent dans beaucoup de cas l'amener à des déterminations concluantes, et que ce n'est que pour les corps gazeux qu'il est sûr d'obtenir des résultats non équivoques. Mais précisément parce qu'il sait qu'il marche sur un terrain mouvant, il procède avec la plus grande prudence, et il est remarquable de voir combien souvent, grâce à son tact délicat, il arrive au but exact ; même quand il n'a aucun point d'appui solide.

Pour les oxydes, Berzélius construit une série qui indique les quantités relatives d'oxygène avec lesquelles se combinent certains poids des métaux ; il n'a pas besoin d'établir une telle série pour chaque métal ; en recourant à la loi de Mitscherlich, il peut remplacer les degrés d'oxydation qui manquent à un élément par ceux d'un élément isomorphe.

La série est (37) :

	Quantité relative d'oxygène
Oxydule de cuivre	1
Oxyde de cuivre, oxydule de fer	2
Oxyde de fer, oxyde de manganèse, minium, etc.	3
Oxyde puce de plomb, peroxyde de manganèse, etc	4
Acide manganique, etc	5

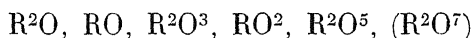
Voici un autre tableau analogue, mais plus exact, de 1835 :

Oxydule de cuivre	1
Oxyde de cuivre, oxydule de fer	2
Oxyde de fer, oxyde de manganèse	3
Oxyde puce de plomb, peroxyde de manganèse, etc	4
Acide nitrique, acide chlorique, etc	5
Acide perchlorique, acide permanganique, etc.	7

Dans les combinaisons précitées, Berzélius admet 1, 2, 3, 4, 5 (et 7) atomes d'oxygène ; il fait ainsi la supposition la plus

(37) *Lehrb d. Chem.*, III, 1 Abt, p. 97.
(38) *Ibid.*, 3 Auft. V. p. 89

simple. Maintenant, il s'agira de déterminer le nombre des atomes du radical ou de l'élément uni à l'oxygène. La série ne donne aucune indication, et Berzélius cherche à s'appuyer sur d'autres considérations. L'hypothèse la plus naturelle, celle de 1 atome de radical, qu'il avait adoptée en 1819, il la rejette, parce qu'elle conduit à des poids atomiques qui ne sont pas d'accord avec la loi de Dulong et Petit. Il atteint la concordance cherchée (excepté pour l'argent, le tellure et le cobalt) en supposant dans les combinaisons deux atomes de l'élément en question, et il obtient pour les degrés d'oxydation de la plupart des métaux la série suivante :

$$R^2O,\ RO,\ R^2O^3,\ RO^2,\ R^2O^5,\ (R^2O^7)$$

ou bien, ce qui est la même chose,

$$\bar{R}O,\ RO,\ \bar{R}O^3,\ RO^2,\ \bar{R}O^5,\ (\bar{R}O^7),$$

en mettant RO à la place de R^2O^2 et RO^2 à la place de R^2O^4.

Berzélius indique plusieurs raisons qui militent en faveur de son choix : les oxydes qu'on rencontre le plus fréquemment, comme celui de cuivre, la magnésie, la chaux, etc., reçoivent la formule la plus simple RO ; de plus les composés oxygénés de l'azote et du chlore, chez lesquels on connaît le nombre des atomes, trouvent leur place dans la série ; c'est pourquoi il considère cette série comme très générale ; il l'appelle la série de l'azote, et il lui compare la série du soufre.

Berzélius trouve que les quantités relatives d'oxygène qui s'unissent au soufre sont entre elles comme les nombres 1, 2, 2 $\frac{1}{2}$ et 3 ; en conséquence, il écrit les degrés d'oxydation du soufre : SO, SO^2, S^2O^5 et SO^3 Il essaie de faire rentrer autant que possible tous les composés oxygénés dans la série du soufre ou dans celle de l'azote ; par exemple, il donne à l'acide silicique la formule SiO^3, correspondant à celle de l'acide sulfurique, ce qui plus tard a donné lieu à de nombreuses discussions.

Les combinaisons du soufre (sulfures) sont considérées comme constituées d'une façon analogue à celles de l'oxygène. Il écrit l'hydrogène sulfuré $\bar{H}S$, parce que l'eau est $\bar{H}O$. Pour les poids atomiques calculés d'après ces considérations, Berzélius part de $O = 100$; toutefois pour permettre la comparaison des données anciennes et des résultats récents, et puisqu'il ne s'agit que de

nombres relatifs, je vais indiquer les poids atomiques par rapport à celui de l'hydrogène pris comme unité (39) :

	Poids atomiques pour H=1	Nouveaux poids atomiques
Arsenic ....As	75,33	74,40
Calcium ....Ca	41,03	39,7
Chlore Cl	35,47	35,18
Fer ....Fe	54,36	55,5
Carbone C	12,25	11,91
Azote ....N	14,18	13,93
Iode I	123,20	126,01
Argent ....Ag	216,61	107,11
Manganèse ....Mn	57,02	54,6
Mercure ....Hg	202,86	198,5
Oxygène ....O	16	15,88
Phosphore ....P	31,43	30,77
Silicium ....Si	44,47	28,2
Sodium ....Na	46,42	22,88
Soufre ....S	32,24	31,82

Avant de terminer l'examen du système de Berzélius, je dirai quelques mots des formules de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. Les atomes de ces composés sont HCl et NH^3 (40), ce qui nous montre que Berzélius n'identifiait pas dans tous les cas les idées d'atome et d'équivalent, bien qu'il emploie les noms comme synonymes. On pourrait, il est vrai, considérer cette exception comme non avenue, puisqu'il se sert le plus souvent des doubles atomes H̶C̶l et N̶H̶^3. Il est naturellement bien difficile de se rendre un compte exact des idées de quelqu'un qui ne vit plus ; toutefois il faut considérer les diverses époques. Ainsi donc je crois, qu'au commencement (jusque vers 1830), Berzélius a cherché à étendre autant que possible (aux combinaisons) la loi des volumes et que ce lui fut un motif d'adopter pour l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque les formules HCl et NH^3, mais que, plus tard, influencé par les recherches de Du-

(39) BERZÉLIUS, *Jahresbericht*, 1828, p. 73 ; là se trouvent les nombres rapportés à H = 1.

(40) *Lehrb. d. Chem.*, 3 Aufl., II, 187 et 344.

mas (41), il accorda moins de confiance à cette loi et ne l'appliqua plus qu'aux gaz permanents (et simples) (42). Alors rien ne l'empêchait plus de croire à une concordance entre l'atome et l'équivalent chez ces derniers corps, et il n'employa plus que les formules HCl et NH^3.

Il résulte de ce qui précède que Berzélius n'admet pas de distinction entre l'atome physique et l'atome chimique, ce qui crée une différence essentielle entre les éléments et les combinaisons.

L'atome d'un gaz simple, d'après lui, occupe en général la moitié (ou le quart) du volume de l'atome d'un gaz composé. Tandis que la même façon de se comporter vis-à-vis de la pression et des variations de température est un motif suffisant pour supposer le même nombre d'atomes dans des volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène, cela ne suffit plus pour tirer les mêmes conclusions au sujet du chlore et de l'acide chlorhydrique. Il y a là une inconséquence évidente, qui, à la vérité, paraissait moins grave à cette époque, car les expériences les plus récentes semblaient restreindre la généralité de la loi des volumes.

L'édifice chimique érigé par Berzélius, tel qu'il était achevé vers 1830 (pour la chimie inorganique), était digne d'admiration.

Bien qu'on ne puisse prétendre que les idées fondamentales du système soient exclusivement de Berzélius, quand même il devrait beaucoup à Lavoisier, à Dalton, à Davy, à Gay-Lussac, il n'en est pas moins vrai que c'est lui qui a rassemblé ces idées et ces théories, les a fondues en un ensemble harmonique, dans lequel entrait un grande part de découvertes personnelles. Son hypothèse électrochimique avait sans nul doute des points de contact avec celle de Davy, mais elle en était essentiellement distincte. C'est à Berzélius que nous devons la première méthode générale de détermination des poids atomiques, qui a rendu de si grands services, puisqu'elle a permis de déterminer ces nombres, qui sont d'une importance capitale, avec une telle sécurité qu'on n'a eu à les changer que dans un petit nombre de cas.

Vous comprenez ainsi pourquoi le système de Berzélius régna sans conteste et pourquoi son jugement devint décisif. La pu-

(41) *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), XLIX, 210 ; L, 170.
(42) *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl., V. 82.

blication du *Jahresbericht*, qui commença en 1821, augmenta encore son influence, car ce recueil n'avait pas pour seul but l'enregistrement, mais encore la critique des travaux de chimie. De là vient que les idées des autres sont d'un intérêt secondaire ; cependant je vais vous faire connaître celles de quelques contemporains pour vous donner une caractéristique plus complète de l'époque.

En Angleterre on n'avait pas encore concilié la notion de l'atome de Dalton et celle de l'équivalent de Wollaston ; cette période fournit peu de résultats importants. La seule chose à signaler, c'est l'hypothèse de Prout, qui a donné lieu à de nombreuses discussions.

En 1815 Prout avait cru prouver que les poids atomiques des éléments gazeux sont des multiples entiers de celui de l'hydrogène (43). Ainsi exprimée cette proposition paraît de peu d'importance ; mais elle acquiert un grand intérêt si on la généralise, car elle conduit nécessairement à l'hypothèse d'une matière primitive *unique*, dont la différence de répartition dans l'espace expliquerait les diverses particularités des corps. Thomson (44) assuma la tâche d'étendre la loi de Prout à tous les éléments et effectua dans ce but un grand nombre de déterminations de poids atomiques ; ses résultats sont d'ailleurs sans valeur, comme le lui reproche un peu durement Berzélius (45).

L'hypothèse de Prout fut reprise plus tard par Dumas (46), lorsqu'il fut montré qu'une détermination plus précise des poids atomiques semblait la confirmer. Les poids atomiques des éléments les mieux connus, comme l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le carbone (le chlore ?), le brome, l'iode, etc., paraissaient effectivement être d'accord avec elle ; cependant Stas a montré, par des expériences qui furent longtemps citées comme des modèles de précision (47), que dans aucun cas, même pour les éléments qu'on y croyait d'abord soumis, l'hypothèse de Prout n'est d'une rigueur absolue ; elle n'a de valeur que comme approximation.

(43) Thomson, *Annals of phil.*, VI, 321.

(44) *An attempt to establish the first principles of Chemistry by experiment.*

(45) Berzélius, *Jahresbericht*, II, 39

(47) *Recherches sur les lois des proportions chimiques*, etc., Bruxelles, 1865 et *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*, 1860.

Je ne pourai vous faire connaître que dans une leçon ultérieure la très importante théorie établie depuis par Newlands, L. Meyer et surtout par Mendéléief, d'après laquelle les propriétés des éléments seraient des fonctions périodiques des poids atomiques.

En France,la loi des volumes,dans sa plus grande extension, devint la base des considérations atomiques ; ce fut surtout Dumas qui à ce point de vue prit une position avancée. Il montre que la notion d'équivalent ne peut servir de base à un système, car elle perd toute valeur lorsqu'on veut l'étendre au-delà des acides, des bases ou de quelques autres combinaisons très analogues (oxydes et sulfures), et qu'elle devient alors complètement indéterminée lorsqu'on veut identifier l'équivalent avec le nombre proportionnel (48), car beaucoup de corps peuvent s'unir en plusieurs proportions. Par exemple dans l'oxydule de cuivre il y a 8 parties de cuivre pour 1 partie d'oxygène et dans l'oxyde de cuivre, 8 parties de cuivre pour 2 parties d'oxygène. De là on calcule pour l'équivalent (poids de combinaison) du cuivre, celui de l'oxygène étant pris égal à 1, ou le nombre 8, ou le nombre 4.

Dumas croit trouver un appui plus solide dans les considérations atomiques qui découlent de l'hypothèse d'Avogadro. Il admet que des volumes égaux de tous les gaz (à la même température et à la même pression) contiennent un même nombre d'atomes (physiques) ; ceux-ci sont encore divisibles chimiquement. « Nous nommons atomes les groupes de molécules chimiques qui existent isolés dans les gaz. Les atomes des gaz simples contiennent un certain nombre inconnu de ces molécules (49) ».

Le rapport des densités des gaz donne à Dumas le rapport de leurs poids atomiques. Pour les poids atomiques des éléments solides il utilise la règle de Dulong et Petit, qu'il considère comme pouvant s'appliquer aux groupes des plus petites particules chimiques, ou, comme nous dirions aujourd'hui, aux molécules. Il emploie encore dans le même but le poids spécifique des composés volatils, ou, procédant par analogie, il admet des rapports volumétriques semblables à ceux de ces composés

(48) DUMAS, *Traité de chimie appliquée aux arts.*
(49) *Ibid.*,

qui ne sont formés que d'éléments gazeux. Ainsi il déduit le poids atomique du soufre de la densité gazeuse de l'hydrogène sulfuré, qu'il considère, par analogie avec l'eau, comme formé de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume de vapeur de soufre ; il détermine celui du phosphore d'après la densité de l'hydrogène phosphoré, qui serait construit comme l'ammoniaque.

Sa façon de calculer le poids atomique du carbone est assez remarquable ; il part du poids spécifique de l'éthylène et du gaz des marais. Dans ce dernier, il admet (comme l'avait déjà fait Gay-Lussac) 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume de vapeur de carbone ; dans le premier, des volumes égaux des deux gaz, et il trouve pour le poids atomique du carbone une valeur deux fois plus faible que celle de Berzélius, la valeur 6, en prenant le poids atomique de l'hydrogène pour unité. Mais en général les valeurs qu'il attribue aux poids atomiques des éléments les mieux connus sont les mêmes que celles de Berzélius ; il y a exception pour le mercure, le silicium, etc. Dumas ne donne pas les poids des plus petites particules chimiques.

Berzélius combattit les principes de ce système qui avaient cependant tant de ressemblance avec les siens (50). Admettre des fractions d'atomes, c'est, pensait-il, un non-sens, et autrefois il était d'usage d'abandonner une hypothèse dès qu'elle conduisait à une conséquence absurde. En général Dumas est seul de son idée, et il y aurait persisté s'il n'avait lui-même trouvé des faits qui l'ont fait douter de l'exactitude de la loi d'Avogadro.

Dumas n'était pas seulement un esprit fin, c'était aussi un expérimentateur excellent ; comme il avait pris pour base de sa théorie atomique les densités des gaz et des vapeurs, il crut devoir étendre les connaissances sur cet objet. Il réussit à créer une méthode permettant de déterminer les densités des vapeurs à des températures élevées, et il s'en servit pour établir les densités gazeuses de l'iode, du phosphore, du soufre, du mercure, etc. (51). Ses résultats, dont il attendait une confirmation de ses idées, l'ont, au contraire, amené à les abandonner. Il trouva la densité du phosphore deux fois, celle du soufre trois fois plus grande, celle du mercure deux fois plus faible qu'il

(50) Berzélius, *Jahresbericht*, VII, 80.

(51) *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXIII, 337 ; XXXIV, 288 ; XLIX, 210 ; L, 170.

ne l'espérait. En présence de ces faits, il commence à douter, puis il déclare que les gaz simples eux-mêmes n'ont pas le même nombre d'atomes chimiques dans des volumes égaux. Sans doute, dit-il, on pourrait toujours supposer que dans des volumes égaux de tous les gaz il y a le même nombre de groupes moléculaires ou atomiques ; mais ce n'est qu'une hypothèse qui ne peut avoir aucune utilité (52). Dumas doit avouer que la loi de Gay-Lussac, si on l'emploie comme il l'a fait pour déterminer les poids atomiques, donne des résultats faux ; il croit donc ne plus devoir s'en servir et il abandonne l'hypothèse d'Avogadro.

Berzélius aussi ne peut plus conserver l'identité du volume et de l'atome chez les gaz simples ; il doit restreindre sa proposition aux fluides élastiques non condensables (53). Vous m'accorderez que la loi, ainsi exprimée, n'est pas susceptible de grandes applications, bien loin de suffire pour la détermination des poids atomiques de la plupart des éléments.

En était-il de même des autres soutiens de la théorie atomique ? L'hypothèse de Dulong et Petit n'était pas non plus d'une généralité sans exceptions, comme je l'ai déjà fait remarquer. Les nombres qu'on en déduisait pour l'argent, le cobalt et le tellure n'étaient pas d'accord avec les déterminations de Berzélius, avec la grandeur atomique exigée par les analogies chimiques et l'isomorphisme. Il y avait encore la loi de Mitscherlich, dont la plupart des chimistes croyaient pouvoir tirer des conclusions infaillibles touchant la constitution atomique. Mais bientôt des voix s'élevèrent qui exprimaient un doute, surtout lorsque Mitscherlich eût montré qu'il y a des corps dimorphes, des corps qui peuvent affecter deux formes cristallines incompatibles (54). On fit observer que le dimorphisme prouve que la forme des corps n'est pas déterminée par le nombre de leurs atomes seulement (55).

Ainsi, de toutes les lois physiques que l'on aurait pu utiliser pour la détermination des poids atomiques, il n'en est aucune en laquelle on puisse avoir une confiance absolue. C'est pour-

(52) *Leçons sur la philosophie chimique*, p. 268 et 270.

(53) Voir p. 87.

(54) *Ann. de Chim. et de Phys.* (2) XXIV, 264,

(55) *Ibid.* (2), L. 171.

quoi l'idée d'atome fut regardée comme quelque chose d'incertain, d'hypothétique, et l'on crut devoir se contenter du rapport de combinaison ou de l'équivalent . cette dernière notion avait trouvé d'ailleurs un nouvel appui dans la loi électrolytique de Faraday (56). Ainsi vers 1840, la théorie la plus brillante de la chimie, la théorie atomique, était abandonnée par la plupart des chimistes comme un édifice instable bâti sur un terrain mouvant. Une nouvelle école s'était élevée qui avait adopté l'équivalent de Wollaston et s'efforçait avec succès de renverser le système de Berzélius.

A la tête de cette phalange était Gmelin, dont les idées eurent d'autant plus de retentissement qu'il les avait consignées dans un excellent traité très complet et déjà très répandu.

Pour Gmelin il n'y a aucune différence tranchée entre les mélanges et les combinaisons, et il montre par là qu'il ne croit pas à l'existence réelle des atomes. Selon lui, deux substances, surtout si elles n'ont qu'une faible affinité l'une pour l'autre, peuvent s'unir en un nombre infini de proportions ; plus l'affinité est grande, plus se manifeste la tendance à ne s'unir que suivant un petit nombre de proportions (57) ; celles-ci sont entre elles en rapports simples. « On peut donc attribuer à chaque substance un certain poids suivant lequel il s'unit à des poids déterminés des autres éléments. Ce poids est le *nombre stœchiométrique*, l'*équivalent chimique*, le *nombre proportionnel*, le *poids atomique*, etc. Les combinaisons sont composées dans un rapport tel qu'un poids proportionnel de l'un des corps est uni à 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 1, 1/2, 2, 2 1/2, 3, 4, 5, 6, 7 ou plus poids proportionnels de l'autre corps ». Gmelin exprime ainsi la loi de Gay-Lussac : « Un volume d'un fluide élastique s'unit à 1, 1/2, 2, 2 1/2, 3, 4 volumes d'un autre fluide élastique ». Vous connaissez sa table d'équivalents ; elle était H = 1, O = 8, S = 16, C = 6, etc. ; l'eau s'écrivait HO, et l'on s'efforçait de compenser par la simplicité des formules l'absence de signification théorique. La Chimie était devenue toute d'observation, ou même simplement descriptive. L'habileté dans l'expérimentation était tout ce qu'on demandait au chimiste ; le raisonnement était banni comme dangereux.

(56) *Exper Researches*, Sér. III, § 377 ; Sér. VII, § 783 et suiv., 1833.
(57) *Handbuch der theoret. Chemie*, 2 Aufl., 1821.

Voilà où l'on en était arrivé : la chimie inorganique unie à la physique n'avaient pu maintenir la notion de l'atome ; je vous dirai dans la prochaine leçon comment cette notion fut de nouveau introduite dans la science par la chimie organique.

SEPTIEME LEÇON

La chimie organique au début de son développement. — Essais de détermination de la composition élémentaire des substances organiques. — Isomérie et Polymérie. —Idées sur la constitution. — Théorie des radicaux.

Je vais essayer aujourd'hui de vous faire connaître le développement de la Chimie organique. C'est à dessein que j'ai tardé jusqu'à ce jour, parce que je voulais vous présenter dans son ensemble cette partie de notre science, parce que pendant les trente premières années du XIX^e siècle elle n'a eu à peu près aucune influence sur la création et le perfectionnement des théories, et enfin parce que les principes qui servent de base à la chimie inorganique ne paraissaient d'abord susceptibles d'aucune application à la chimie organique. Ainsi nous voyons encore en 1828 Berzélius faire l'étude des combinaisons organiques séparément de celle des combinaisons inorganiques. La théorie électrochimique, la loi des proportions multiples, celle des volumes ne paraissaient pas régir les corps tirés du règne animal ou du règne végétal ; ceux-ci étaient soumis à la force vitale, dont l'essence restait complètement inconnue et mystérieuse. Ce n'est que lorsque l'étude de la chimie organique eut attiré de plus en plus les esprits curieux que l'on essaya d'étendre à cette partie de la science les lois connues des corps inorganiques. Les idées et les hypothèses auxquelles avait conduit l'étude des substances les mieux connues devaient s'appliquer aussi à la branche récente de la Chimie ; ce fut la doctrine du dualisme qui y pénétra la première.

Lavoisier, vous le savez, avait admis que les acides sont composés d'oxygène et d'une base, qui, chez les combinaisons

inorganiques, est un élément, et chez les combinaisons organiques est un radical composé. Ce mot ne fut pas perdu. La nomenclature chimique était basée là-dessus et le dualisme de Berzélius en était une extension heureuse. Toutes les observations paraissaient s'accorder . les sels, la classe de corps la mieux connue, étaient formés d'un acide et d'une base, et pouvaient être décomposés en leurs constituants. Pourquoi ne pourrait-on pas regarder les corps organiques comme construits d'une façon semblable. Alors la chimie organique devint la « *chimie des radicaux composés* ». On conserva la définition première de ce mot : le radical est le reste d'un corps auquel on a enlevé l'oxygène, reste qui, ajoutait-on, joue le rôle d'un élément. Wœhler et Liebig ont transformé cette idée ; dans leur admirable travail sur l'essence d'amandes amères, et les composés qui en dérivent, ils ont prouvé qu'on peut admettre dans ces substances l'existence d'un groupe oxygéné qui reste inaltéré dans la plupart des réactions et se comporte comme un corps simple ; ils ont appelé ce groupe le radical de l'essence d'amandes amères.

Le premier grand pas était fait ; la chimie organique était devenue indépendante ; elle s'était délivrée des chaînes imposées ; elle avait tiré d'elle-même sinon une notion nouvelle, mais elle avait au moins donné à une notion existante une extension considérable. A partir de ce moment, elle suit sa voie sans se soucier des restrictions qu'on veut lui imposer. L'édifice si harmonique de la Chimie est gravement endommagé ; on fait tous les efforts pour élargir le cadre des anciennes idées et y faire rentrer les faits nouveaux ; c'est en vain, la rupture est inévitable. La jeune science, confiante en sa force, ose secouer les fondements, et, malgré les poutres et les supports qu'on ajoute, le bâtiment commence à chanceler. L'assaut livré à la théorie chimique amena une lutte acerbe entre les représentants de cette théorie, Berzélius en tête, et les partisans de la théorie des substitutions ou des types, lutte qui fut glorieusement soutenue par ceux-ci et aboutit à la séparation complète de la chimie organique et de la chimie minérale. Dans celle-ci on chercha au moins à laisser, comme auparavant, les forces chimiques sous la dépendance des forces électriques, tandis que les faits récents de la chimie organique paraissaient incompatibles avec cette relation. Ainsi notre science se scinda en deux disci-

plines et les principes qui régissaient l'une d'elles étaient rejetés par l'autre.

L'abandon de l'hypothèse électrochimique entraîna celui de la théorie des radicaux ; celle-ci n'était pas d'une nécessité essentielle et dans sa forme première elle était insuffisante. Beaucoup de choses, considérées comme inutilisables, avaient été jetées par-dessus bord, et l'on était bien en droit de demander aux représentants de la nouvelle école quels principes ils avaient laissé subsister. Les idées sur la conservation du type, sur la substitution, sont évidemment précieuses pour l'intelligence de maintes réactions, mais elles peuvent difficilement servir de base à un système complet.

Cependant parmi les débris qui recouvraient le champ de bataille se trouvait un véritable joyau qui pendant la lutte était resté inaperçu ; maintenant qu'il ne s'agissait plus de renverser, mais de reconstruire, il devait prendre une grande importance. La théorie atomique, dédaignée par beaucoup, oubliée par d'autres, devait reprendre son ancien éclat ; pour cela il fallut, il est vrai, de rudes combats. De nouvelles données étaient indispensables pour la détermination des grandeurs atomiques ; c'est principalement Gerhardt qui fit ressortir la nécessité de fixer pour celles-ci *des quantités comparables* ; mais où prendre l'échelle de mesure ? Les acides polybasiques de Liebig et les règles de la substitution de Dumas avaient enfin appris aux chimistes la différence qui existe entre l'atome et l'équivalent ; de ce dernier il ne pouvait plus être question. On revint à l'hypothèse d'Avogadro, mais elle ne se montra pas encore suffisante ; il fallait des raisons d'ordre chimique pour convaincre les chimistes. Gerhardt, puissamment aidé par Laurent, s'efforçait en vain d'apporter des preuves définitives de l'exactitude de ses idées ; alors parurent les recherches de Willamson, qui donnaient un terrain solide aux pensées qui avaient flotté dans l'esprit de Gerhardt ; l'ingénieux expérimentateur anglais avait ouvert une voie qui fut bien des fois suivie et qui permettait la comparaison directe des quantités qui entraient en réaction. Ainsi se précise l'idée de la *molécule chimique,* qui avec le système de Gerhardt rapidement répandu et accueilli, trouva son expression formelle dans la théorie des types.

Permettez-moi d'arrêter ici ce coup d'œil rapide ; je vous ai donné une simple esquisse très générale des différentes phases

du développement de la chimie pendant une période d'une vingtaine d'années ; j'espère que les détails vous en paraîtront intéressants.

Pendant la seconde moitié du XVII[e] siècle, Lémery séparait déjà la chimie organique de la chimie minérale. Il rangeait les corps en trois classes, selon leur provenance, en corps minéraux, animaux et végétaux (1). Les phlogisticiens s'occupèrent principalement du premier groupe ; Scheele, il est vrai, doit être mentionné comme ayant découvert une nombreuse série de corps organiques (2). Lavoisier croyait que les combinaisons organiques étaient composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; Berthollet a montré la présence de l'azote dans les substances d'origine animale (3) ; plus tard on reconnut que tous les éléments peuvent entrer dans les composés organiques, mais que le carbone n'y fait jamais défaut (4).

Il est difficile de préciser ce que l'on entendait par corps organiques au commencement du XIX[e] siècle ; on rangeait naturellement dans cette catégorie toutes les substances qui se rencontraient dans l'organisme ; mais à l'aide de celles-ci on avait préparé beaucoup de combinaisons qui devaient trouver leur place dans le système, et c'est souvent l'arbitraire qui décidait dans quelle classe on devait les ranger. La simplicité de la composition était souvent un motif suffisant pour les classer parmi les corps inorganiques. Les idées sur la nature de certaines substances avaient changé avec le temps ; ainsi les composés cyanogénés, d'abord comptés au nombre des corps organiques, ont été rendus à la chimie minérale. Quoi qu'il en fût, on maintenait l'idée de Lavoisier, que dans les substances organiques l'oxygène est uni à une base ou radical composé de plusieurs éléments, ce qui justifie la définition donnée plus tard par Liebig : la chimie organique est la chimie des radicaux composés.

L'étude de cette classe de corps était bien moins avancée que celle des corps de la chimie minérale ; cela tient à leur facile altérabilité, à la difficulté qu'on avait à les isoler, ainsi qu'à

(1) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, IV, 241.
(2) Voir p. 10.
(3) *Journ. de Phys.*, XXVIII, 272, 1786.
(4) Gmelin, *Handb. d. Chem.*, 4 Aufl., IV, 3.

l'absence de méthode analytique. Au commencement du XIX^e siècle, alors que l'analyse qualitative avait déjà atteint un assez haut degré de précision, que la méthode quantitative avait déjà trouvé d'excellents représentants en Proust, Klaproth et Vauquelin, les expériences de Lavoisier sur l'alcool, l'huile et la cire étaient les seules qui eussent été tentées jusqu'alors pour déterminer la composition des matières organiques, et elles n'étaient nécessairement pas très exactes.

Ainsi vous pourrez vous expliquer que Berzélius, en 1819, doutait que la loi des proportions multiples pût s'appliquer à la chimie organique (5). Il savait que lorsque les composés organiques s'unissent aux composé minéraux, par exemple les acides organiques aux oxydes métalliques, les mêmes règles s'appliquent qui ont été observées en chimie minérale ; mais il croyait que les proportions suivant lesquelles s'unissent le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont si variées que la loi de Dalton perd toute signification, précisément parce que 1, 2, 3,... *n* atomes d'un élément peuvent se combiner à 1, 2, 3,... *n* atomes d'un autre élément. D'ailleurs il est un de ceux qui ont le plus contribué par la suite à étendre les lois stœchiométriques à la chimie organique, car il a perfectionné d'une façon essentielle la méthode d'analyse élémentaire alors en usage et a ainsi fourni à d'autres le moyen de déterminer la composition des corps organiques.

C'est peut-être le moment de vous faire brièvement l'historique de l'analyse élémentaire, puisque c'est son perfectionnement qui a modifié profondément les idées que l'on avait sur les combinaisons organiques.

Je ne reviendrai pas sur la méthode de Lavoisier, déjà indiquée dans une précédente leçon (6). Entre lui et ses premiers successeurs, près de trente années s'écoulèrent. Je passe sur les expériences de Saussure (7), de Berthollet (8), ainsi que sur les premiers travaux de Berzélius (9) relatifs au même sujet, qui

(5) *Essai sur la théorie*, etc., p. 96 ; comp. aussi *Lehrb. d. Chemi* III. 1 Abt., p. 151

(6) Voir p. 27.

(7) *Journ. de Phys.*, LXIV, 316 ; *Bibliothèque britannique*, LIV, n°4 ; *Ann. of phil.*, IV, 34 ; *Bibl. brit.*, LVI, 344.

(8) *Mém. de la soc. d'Arcueil*, III, 64 ; *Mém. de l'Acad.*, 1810, p. 121.

(9) GILBERT, *Ann. der Phys*., XL, 46.

ont bien donné des procédés analytiques pouvant peut-être suffire dans certains cas particuliers, mais qu'on ne peut nullement considérer comme des méthodes générales d'analyse. Au contraire les recherches faites en 1811 par Gay-Lussac et Thénard méritent notre attention (10). La matière organique était brûlée au moyen de chlorate de potasse ; le mélange était moulé en petites boulettes qu'on faisait tomber dans un tube maintenu vertical et chauffé au rouge à sa partie inférieure ; ce tube portait à sa partie supérieure un robinet dont la clef, au lieu d'être percée de part en part, portait une simple cavité pour recevoir la boulette ; les gaz provenant de la combustion se dégageaient par un tube latéral et étaient recueillis dans un eudiomètre. Gay-Lussac et Thénard absorbaient l'acide carbonique formé et mesuraient l'oxygène restant ; ils connaissaient de plus la quantité de matière brûlée et de chlorate employé ; ils pouvaient donc, à l'aide de l'équation de Lavoisier :

Substance + oxygène employé = acide carbonique + eau, calculer la quantité d'eau formée dans la combustion et, par suite, la composition de la matière organique.

Gay-Lussac et Thénard ont fait de cette façon l'analyse de 20 substances ; les résultats sont assez exacts ; mais la méthode laisse encore beaucoup à désirer. La combustion était très violente, accompagnée d'explosions et, pour cette raison, quelquefois incomplète.

En 1814, Berzélius (11) fit faire à l'analyse élémentaire un pas important. En réalisant la combustion au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et de chlorure de sodium, il obtint une marche beaucoup plus modérée. Sa méthode se distingue aussi essentiellement et avantageusement de la précédente en ce qu'il n'introduisait pas la substance par petites portions dans un tube porté à l'incandescence, mais la totalité mélangée au corps comburant était placée dans un tube horizontal, qu'on portait peu à peu jusqu'à la température du rouge. C'est aussi Berzélius qui le premier pesa directement l'eau formée dans la combustion ; il la faisait absorber par du chlorure de calcium ; il déterminait l'acide carbonique par pesée ou par mesure du volume.

(10) *Rech. physico-chimiques*, II, 265.

(11) *Ann. of. phil.*, IV, 330 et 401.

Cette méthode d'analyse, qui se rapproche beaucoup de la méthode actuelle, fut perfectionnée par l'emploi d'oxyde de cuivre au lieu de chlorate de potasse. Gay-Lussac utilisa d'abord l'oxyde de cuivre pour les substances azotées (12), et un an plus tard Dœbereiner étendait son emploi aux matières non azotées (13).

Pendant plus de dix ans, on effectua les analyses par cette méthode, jusqu'à ce qu'en 1830 Liebig (14) eût donné au procédé la forme qu'il a encore aujourd'hui. Grâce à Liebig, l'analyse élémentaire est devenue une opération facile et suffisamment précise. De cette époque date l'essor rapide de la chimie organique ; dès qu'on eut un moyen sûr de déterminer la composition des corps, on entreprit et on mena à bonne fin des recherches qui jusque-là avaient paru trop difficiles pour qu'ont eût osé les tenter.

Beaucoup d'analyses avaient déjà été effectuées par la méthode de Berzélius, et la conviction s'établit de plus en plus ferme que la loi des proportions multiples s'applique aussi aux combinaisons organiques et qu'on peut attribuer à celles-ci des formules analogues à celles dont on fait usage pour les composés minéraux. Toutefois on admettait encore une différence essentielle entre les deux classes de composés. Ceux de la chimie minérale pouvaient seuls être produits artificiellement, tandis que la synthèse des autres était absolument inabordable par les moyens dont nous disposons ; elle était réservée exclusivement à l'organisme vivant, où elle s'effectuait sous l'influence de la force vitale. De ces corps trouvés dans la nature on pouvait sans doute par la distillation (sèche), l'action de l'acide nitrique, de la potasse, etc., préparer d'autres substances comptées parmi les combinaisons organiques ; mais c'était le plus souvent des produits plus simples, et le point de départ était toujours un composé fourni par la nature vivante. A ce propos je dois vous citer une recherche excellente pour l'époque ; c'est celle où Chevreul (15) a montré que les graisses sont formées d'un acide uni à la glycérine, qui avait été découverte par Scheele, et doivent par

(12) Schweigger, *Journ.* XVI, 16.

(13) *Ibid.*, XVIII, 369 ; comp aussi Chevreul, *Rech. chim , sur les corps gras.*

(14) Poggendorf, *Ann., d. Phys.* XXI, 1 ; plus de détails dans *Anleitung zur Analyse organischer Kœrper, Braunschweig,* 1837.

(15) *Rech. chim. sur les corps gras d'origine animale,* 1823.

conséquent être rangées dans la série des éthers ; on nommait ainsi les corps que les alcalis décomposent en un acide et un corps neutre (un alcool).

Ces recherches et d'autres analogues ne pouvaient guère ébranler la croyance à une force vitale à l'influence de laquelle toute substance organique doit son origine. On n'était pas encore parvenu à produire artificiellement aucun des corps qu'on rencontre dans l'organisme ; mais le premier pas dans la voie de la synthèse artificielle ne devait pas tarder ; c'est par là que Wœhler a ouvert sa longue et brillante carrière scientifique.

Wœhler avait découvert l'acide cyanique en 1822 (16), et il s'occupait de l'étude de ce corps lorsqu'il fit cette observation, en 1828, que lorsqu'on évaporait une solution du sel ammoniacal de cet acide, il se forme un produit bien connu de la vie animale, l'*urée* (17). Sans doute, la question n'était pas complètement résolue ; la synthèse n'était pas possible en partant des éléments, mais l'essentiel était fait : on avait, au moyen de composés minéraux, car la plupart des chimistes ne considéraient pas l'acide cyanique comme une combinaison organique (18), préparé une substance qu'on n'avait jusque-là trouvée que dans l'organisme animal.

Malgré cela, le revirement des idées fut très lent ; on ne croyait pas pouvoir se passer de la force vitale, et pendant de nombreuses années, son existence fut l'objet de discussions scientifiques.

Aujourd'hui il est peu de savants qui attribuent l'origine des corps organiques à des forces autres que celles qui gouvernent la formation des composés minéraux. Il est vrai que depuis cette époque la science expérimentale a fait dans cette question de grands progrès, puisqu'elle est parvenue à produire beaucoup de substances organiques en partant de leurs éléments. Ainsi Kolbe (19) a fait la synthèse totale de l'acide trichloracétique, Berthelot, celles de l'acide formique et de l'alcool (20), qui ont inauguré la brillante série de ses recherches synthétiques.

(16) Gilbert, *Ann. der Phys.*, LXXI, 95
(17) Schweigger, *Journ. Chem. Phys.*, LIV, 440.
(18) Comp. Dumas, *Traité de Chimie.*
(19) *Ann. der Chem. u Pharm.*, LIV, 145.
(20) Berthelot, *Chimie fondée sur la Synthèse* ; voir aussi ses re-

Quelqu'un qui lirait par hasard un travail sur les composés organiques, datant de 1820 ou même d'un peu plus tôt, pourrait être surpris de voir qu'à cette époque, où la chimie organique était à un degré de développement tout à fait inférieur, on se préoccupait déjà de la *constitution* des combinaisons, c'est-à-dire de l'arrangement des atomes dans les corps composés. On pourrait prendre cela pour des spéculations oiseuses, mais une chimie scientifique devait être de bonne heure dirigée vers de telles considérations par les phénomènes d'isomérie, dont je vais maintenant vous parler.

Lorsqu'on eut commencé à se rendre compte de la composition quantitative des corps, lorsqu'on eut reconnu la constance des rapports des poids des composants comme le caractère essentiel de la combinaison chimique, on en vint naturellement à penser qu'une même composition centésimale entraînait nécessairement des propriétés identiques.

On savait, il est vrai, que beaucoup de corps, presque tous les corps, peuvent se présenter sous plusieurs états : solide, liquide et gazeux, peuvent être amorphes ou cristallisés, etc. ; mais la sensation que fit la découverte du dimorphisme nous montre combien à cette époque on était enclin à considérer les propriétés physiques et chimiques comme simplement fonctions de la composition centésimale (et de la température). On fut donc bien surpris de voir que le soufre peut prendre deux formes cristallines, d'apprendre que l'arragonite est du carbonate de chaux pur, comme le spath d'Islande, etc (21).

Dans la même année, 1823, on devait encore apprendre que les propriétés chimiques elles-mêmes peuvent être différentes pour une même composition · Liebig trouva dans l'analyse de l'acide fulminique des nombres qui coïncident avec ceux qui avaient été établis pour l'acide cyanique (22). On crut d'abord à une erreur, mais d'autres recherches confirmèrent l'observation, et la grande diversité des deux corps parut absolument inexplicable. Deux ans plus tard, Faraday découvrit un autre

cherches plus récentes · *Bull. de la Soc chim.*, VII, 113, 124, 217, 274, 303, 310, etc.

(21) *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], XXIV, 264

(22) *Ibid.*, [2], XXIV, 294 ; XXV, 288 ; SCHWEIGGER, *Journ. Chem. Phys.* XLVIII, 376.

fait de cette espèce (23). Il s'occupait de l'étude du gaz oléfiant, et il trouva un carbure d'hydrogène qui se comportait à peu près comme le gaz oléfiant mais qui à la lumière solaire ne produisait pas de chlorure de carbone et avait une densité double de celle de l'éthylène (24). A cette époque remonte aussi une étude de l'acide phosphorique,qui conduisit son auteur, Clarke, à admettre, car il ne tenait pas compte de l'eau contenue dans les sels, qu'il y a deux acides phosphoriques de propriétés différentes, mais de même composition (25).

Berzélius avait auparavant prouvé la même chose pour l'acide stannique (26). En 1830, ce chimiste montre que dans la fabrication de l'acide tartrique, il se forme en même temps un autre acide de même composition. Il nomme cette nouvelle substance *acide racémique*, et il introduit pour des corps de cette espèce le mot *isomère*, qui selon lui, ne doit être employé que pour des corps de même composition, de même poids atomique, mais de propriétés différentes (27). Le phénomène observé par Faraday avec les carbures d'hydrogène, Berzélius le désigne un an plus tard par le mot *polymérie*, qui s'applique aux cas où les corps ont même composition mais sont différents par les poids atomiques et par les propriétés (28). Les corps sont dits *métamères* lorsque, ayant même composition, même poids atomique et des propriétés différentes, leur diversité peut s'expliquer par un *arrangement différent des atomes*, par une constitution différente (29). Comme exemple bien caractérisé, Berzélius signale le sulfate d'oxydule d'étain et le sulfite d'oxyde d'étain, qu'il écrit $SnO + SO^3$ et $SnO^2 + SO^2$.

A cette époque les divers états d'un élément étaient aussi

(23) *Phil Trans*, 1825, *Ann of. Phil.*, XI, 44 et 95, SCHWEIGGER, *Journ Chem Phys*, XLVII, 340 et 441.

(24) Je mentionne en passant que c'est à cette occasion que FARADAY a découvert le benzène.

(25) *Edinb. Journ. of Science*, VII, 298 ; SCHWEIGGER, *Journ. Chem Phys.*, LVII, 421.

(26) *Edinb Journ. of Science*, VI, 284.

(27) POGG. *Ann. Chem. Phys.*, XIX, 305.

(28) A cette époque, comme on le voit, BERZÉLIUS considérait aussi les densités de vapeur des combinaisons comme définissant leurs poids atomiques.

(29) BERZÉLIUS, *Jahresbericht*, XII, 63.

considérés comme des cas d'isomérie, c'est seulement en 1841 que Berzélius créa pour eux le mot *allotropie* (30). On en connaissait déjà beaucoup d'exemples ; un des plus intéressants est celui du diamant, du graphite et du noir de fumée.

Vous comprenez que la notion de métamérie ne pouvait s'employer que lorsqu'on avait au moins des indications sur la constitution d'un corps, et que le phénomène de l'isomérie devait infailliblement conduire les chimistes à des hypothèses sur l'arrangement des atomes. Comme vous savez, il régnait alors une manière de voir que Berzélius cherchait à étendre de plus en plus ; je veux dire le dualisme, dont j'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion de vous parler et dont je vais maintenant vous exposer les conséquences d'une façon plus précise.

Les phénomènes de la combustion avaient déterminé Lavoisier à considérer les corps comme composés en général de deux parties. Cette manière de voir était très compréhensible et très avantageuse pour les sels,qui,d'après elle,étaient composés d'un acide et d'une base ; elle s'accordait bien avec la façon générale de se comporter des sels et elle permettait d'en faire une classe homogène. Ce qui prouve combien ces idées étaient enracinées, ce sont les arguments de Gay-Lussac et de Thénard contre la nature élémentaire du chlore, arguments que je vous ai fait connaître dans une précédente leçon (31).

Lorsque l'existence des acides non oxygénés, des hydracides, fut admise d'une façon générale, des idées diverses surgirent sur la nature de leurs sels. Quelques expérimentateurs, comme Davy et Dulong, ne voulaient les considérer, ainsi que les autres sels, que comme des combinaisons métalliques (32), ce qui ne trouva alors aucun écho ; d'autres restaient fidèles à la conception première, et pour eux le sel marin était toujours du muriate de soude, qui avait, il est vrai, la particularité de perdre de l' « eau ». Pour d'autres encore, ce n'était même pas des sels, c'était des composés comparables aux oxydes, et lorsque Boullay découvrit, en 1828, les chlorures doubles et les iodures doubles, ce lui fut une occasion de développer ses vues d'une façon

(30) Berzélius, *Jahresbericht*, XX, 2 Abt., p. 13.
(31) Voir p. 74.
(32) Voir p. 80.

plus explicite (33). Pour lui, les chlorures, iodures, etc., des métaux alcalins sont des bases qui, par leur union avec les chlorures et les iodures des métaux lourds, qui sont eux-mêmes des acides, engendrent de véritables sels. Enfin d'autres chimistes, et parmi eux Berzélius (34), dont les idées avaient alors un grand poids, considéraient le sel marin et les corps analogues comme des combinaisons salines, mais les séparaient des sels ordinaires. Ils divisaient le groupe entier en deux sections, en sels *amphides,* auxquels appartenaient les composés neutres de l'oxygène, du soufre, etc., et en sels *haloïdes,* qui étaient les chlorures, iodures, etc. Ces derniers étaient formés de deux éléments ou radicaux, un métal et un *halogène,* expression employée pour désigner le chlore, l'iode, le cyanogène, etc. Ce qui restait complètement inexpliqué, c'est pourquoi des substances ayant des propriétés si semblables, les sels amphides et les sels haloïdes ont des constitutions si différentes.

Si l'on considère les sels oxygénés comme des combinaisons d'un acide et d'une base on arrive à des conséquences peu justifiées. Par exemple, dans le salpêtre, KO doit représenter la base. et N^2O^5 (35), l'acide, c'est-à-dire ce que nous nommons aujourd'hui l'anhydride. On en est venu de même à écrire l'acide acétique $C^4H^6O^3$, l'acide formique $C^2H^2O^3$, l'acide sulfurique SO^3, etc., c'est-à-dire à écrire, au lieu des corps réels des corps souvent imaginaires. Les acides libres devaient « renfermer une certaine quantité d'eau qu'on ne peut enlever sans combiner l'acide à un autre corps » (36), et quoique Berzélius lui-même eût déjà distingué l'eau d'hydratation de celle qui est contenue dans les sels et qui n'est pas nécessaire à leur existence (37), dans la plupart des discussions sur les acides et sur les bases, on ne tenait pas compte de cette eau, que l'on négligeait comme si elle n'eût pas existé. Une autre conséquence de cela, c'est que chez des corps d'autres classes contenant de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions nécessaires pour for-

(33) *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], XXXIV, 337 ; *Journ. de Pharm.*, XII, 360.

(34) Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl., IV, 6.

(35) *Poids atomiques* de Berzélius, voir p. 94.

(36) Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl., II, 4.

(37) *Journ. de Phys.* LXXIII, 253.

mer de l'eau, on admettait l'existence de l'eau, mais on omettait de l'écrire dans les formules. Quant aux raisons qui ont amené cette confusion, on pourrait sans doute en trouver plusieurs, telles que, par exemple, la façon dont Gay-Lussac et Thénard, en 1811, interprétaient leurs résultats analytiques sur les composés organiques (38). Ils divisaient ceux-ci en trois catégories : 1° ceux qui contiennent l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau (hydrates de carbone) ; 2° ceux qui contiennent une proportion d'oxygène moindre (résines, huiles, etc.), et 3° ceux qui contiennent une proportion d'oxygène plus grande (acides).

Ces explications, qui vous paraissent peut-être un peu minutieuses, j'ai cru indispensable de vous les donner avant de vous exposer d'une façon plus précise les idées que l'on avait sur la constitution des corps organiques. En abordant cette importante question, je vais vous montrer comment le dualisme s'est introduit peu à peu dans ce domaine et comment s'en forma la théorie des radicaux.

En 1819, Berzélius déclarait que sa théorie électrochimique ne s'applique pas à la chimie organique, car sous l'influence de la force vitale, les éléments possèdent d'autres propriétés chimiques ; il voit dans la putréfaction, la fermentation, etc., des phénomènes qui prouvent la tendance des éléments à revenir à leur état normal (39). A cette époque il ne croyait pas encore possible d'envisager tous les corps organiques comme des groupes binaires. Il donna, il est vrai, au dualisme toute l'extension imaginable ; les composés oxygénés furent regardés comme des « oxydes de radicaux composés qui n'existent pas libres, mais sont entièrement hypothétiques » (40), conception qui était aussi applicable aux acides. Voilà pourquoi on entendait parler du radical de l'acide acétique C^4H^6, de celui de l'acide benzoïque $C^{14}H^{10}$, etc., qui désignent les restes de ces corps privés d'oxygène.

Que d'ailleurs on ait fait d'autre part et avec une tendance différente d'autres hypothèses sur la nature des composés organiques, cela se conçoit, mais je les passerai sous silence, car elles

(38) *Rech. physico-chimiques*, II, 265.
(39) *Essai sur la théorie*, etc., p. 96.
(40) Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 1 Aufl., III, 1 Abt, p. 149.

n'ont pas eu le même retentissement ; elles n'avaient pas d'importance générale et ne s'appliquaient qu'à un petit nombre de corps. Je vais cependant vous en citer quelques exemples, car les idées qui s'y rattachent ont vécu longtemps dans la science. Il s'agit d'abord d'une conception spéciale de l'acide oxalique que l'on écrivait alors C^2O^3, en négligeant les éléments de l'eau. Dœbereiner qui, en 1816, étudia avec soin les sels de cet acide, montra que quelques-uns de ces sels dégagent par la chaleur de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, d'où il se crut autorisé à considérer l'acide oxalique comme un carbonate d'oxyde de carbone (41). C'était une tentative pour ramener les combinaisons complexes à d'autres plus simples, et qui présente un certain intérêt, puisqu'elle s'appuie sur des faits.

Bien plus importante est une observation de Gay-Lussac sur la composition de l'alcool et de l'éther, qui remonte à la même époque (42) et est devenue la base de ce qu'on a appelé la *théorie de l'éthérine.* L'auteur de la loi des volumes fait remarquer que les densités de vapeur de l'alcool, de l'éther, de l'eau et du gaz oléfiant sont telles que l'éther peut être considéré comme formé de $\frac{1}{2}$ volume d'eau et de 1 volume de gaz oléfiant, et l'alcool, comme formé de volumes égaux des deux corps gazeux.

C'est sur cette observation que Dumas et Boullay basent leurs idées sur la constitution des combinaisons analogues à l'éther, idées qu'ils ont exprimées en 1828 à l'occasion d'une étude détaillée qu'ils ont faite de ces corps (43). Le gaz oléfiant est pour eux un radical, c'est-à-dire un groupe d'atomes qui entre en combinaison comme les éléments ; ils le comparent à l'ammoniaque et s'efforcent de montrer que, de même que celle-ci est le radical des sels ammoniacaux, le gaz oléfiant doit être considéré comme le radical des éthers. Ils poussent même l'analogie jusqu'à soutenir que l'éthylène a des propriétés basiques et que s'il ne bleuit pas la teinture de tournesol, c'est parce qu'il est insoluble dans l'eau ; sa nature alcaline est démontrée par la faculté qu'il a de neutraliser l'acide muriatique en donnant l'éther chlorhydrique déjà observé par Basile Valentin. Dumas et Boullay donnent un tableau qui, au moyen de leurs formules,

(41) Schweigger, *Journ. Chem. Phys.*, XVI, 105.
(42) *Ann. de Chim.*, XCI, 160 et XCV, 311.
(43) *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], XXXVII, 15.

fait ressortir l'analogie du radical C^4H^4 ou $2C^2H^2$ (gaz oléfiant) avec l'ammoniaque (44).

Gaz oléfiant	$2C^2H^2$	NH^3	Ammoniaque
Ether chlorhydrique	$2C^2H^2 + HCl$	$NH^3 + HCl$	Sel ammoniac
Ether (E. sulfurique)	$4C^2H^2 + H^2O$	$2NH^3 + H^2O$	Oxyde d'ammonium
Alcool	$4C^2H^2 + 2H^2O$	$2NH^3 + C^8H^6O^3 + H^2O$	Acétate d'ammoniaque
Ether acétique	$4C^2H^2 + C^8H^6O^3 + H^2O$	$2NH^3 + C^4O^3 + H^2O$	Oxalate d'ammoniaque, etc., (45).
Ether oxalique	$4C^2H^2 + C^4O^3 + H^2O$		

Nous trouvons pour la première fois dans Dumas et Boullay cette idée exprimée que les éthers doivent être considérés analogues aux sels ; sans doute ils n'ont pas choisi pour ceux-ci la conception usuelle, d'après laquelle ils ne contiendraient pas d'eau ; mais on y voit la tendance à ramener les composés organiques aux composés minéraux, et comme l'idée peut s'appliquer à toute une classe de corps, elle est d'une grande importance. Cette manière de voir était bien dualistique, mais pas tout à fait dans le sens de l'époque. Aussi voyons-nous Berzélius se tenir tout d'abord dans une réserve prudente (46) ; il ne voit là qu' « un mode symbolique d'expression, qu'on ne peut considérer comme exprimant la composition *réelle* des corps ». Ce n'est que plusieurs années plus tard qu'il se convertit pour un moment aux idées de Dumas, et nomme alors le radical C^4H^8 l'*éthérine*.

Il me semble que c'est le moment de vous présenter les résultats d'un travail sur les combinaisons du cyanogène exécuté par Gay-Lussac en 1815, et qui a beaucoup contribué à donner à la notion de radical un sens précis (48). Gay-Lussac contrôla les expériences de Berthollet sur la composition de l'acide prussique et les vérifia en ce sens qu'il prouva d'une façon in-

(44) Ici, comme toujours, je cite les formules de l'auteur, mais j'emploie les poids atomiques de Dumas ramenés à $H=1$, c'est-à-dire, $O=16$, $C=6$, etc.

(45) Le tableau dans le mémoire cité contient évidemment des fautes d'impression ; voir Dumas, *Traité de Chimie*, V, 90.

(46) *Jahresbericht*, VIII, 286.

(47) *Ann. der Pharm.*, III, 282.

(48) *Ann. de Chimie*, XCV, 136.

dubitable que cet acide ne contient pas d'oxygène et n'est composé que de carbone, d'azote et d'hydrogène. L'étude des sels le conduisit à examiner l'allure du composé mercurique à une température élevée, d'où il fit la découverte du cyanogène. L'essentiel pour nous du travail de Gay-Lussac, c'est sa façon d'envisager les corps qu'il décrit. Ce sont pour lui des combinaisons d'un radical formé de carbone et d'azote, le *cyanogène,* identique avec le gaz dégagé par le cyanure de mercure. Ainsi était établie la possibilité d'obtenir des radicaux, et la notion de radical acquit une signification plus réelle. Il est à remarquer que Gay-Lussac, en nommant cyanogène le radical de l'acide prussique, se permettait une certaine liberté, car ce n'était pas le « résidu d'un acide dépouillé de son oxygène ».

Naturellement l'illustre savant français compare l'acide prussique avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide iodhydrique qu'il avait découvert quelque temps auparavant. Ce sont des combinaisons hydrogénées d'éléments ou de radicaux, comme les acides ordinaires sont des combinaisons oxygénées

Si donc on voulait maintenant définir le radical et comprendre le cyanogène sous cette dénomination, il ne faudrait plus dire avec Lavoisier : « c'est le reste d'un corps dépouillé de son oxygène », mais il faudrait accentuer l'autre moitié de la définition : « un radical est un groupe composé qui se comporte comme un élément » (49). L'idée a donc gagné en signification par le travail de Gay-Lussac, par l'isolation du cyanogène. De telles réflexions ne semblent pas du reste être venues à l'esprit des chimistes de l'époque ; en général, on ne cherchait les radicaux que dans les composés oxygénés, surtout dans les acides ; cependant l'adoption de l'hypothèse de l'éthérine de Dumas et Boullay montre qu'on ne se limitait pas aux composés oxygénés exclusivement.

Les idées sur les radicaux se sont modifiées d'une façon décisive à la suite d'un travail de Wœhler et Liebig sur l'essence d'amandes amères et ses dérivés, en 1832 (50) ; ces chimistes furent conduits à admettre l'existence d'un radical oxygéné, ce qui donnait au mot encore une signification nouvelle.

(49) *Nomenclature chimique* par Lavoisier, Guyton de Morveau, etc., p. 35 ; Lavoisier, *Œuvres,* I, 138.

(50) *Ann. der Pharm.*, III, 249.

Wœhler et Liebig montrent d'abord que la transformation de l'essence d'amandes amères en acide benzoïque résulte d'une absorption d'oxygène, et ils établissent pour ces corps les formules $C^{14}H^{12}O^{2}$ et $C^{14}H^{12}O^{4}$ (51) ; ils admettent dans le dernier la présence d'un atome d'eau $H^{2}O$, qu'ils négligent, et ils écrivent la formule de l'acide benzoïque $C^{14}H^{10}O^{3}$. Ils en arrivent à voir dans ces corps des combinaisons du radical *benzoyle*, $C^{14}H^{10}O^{2}$; l'essence d'amandes amères est un composé hydrogéné, l'hydrure de benzoyle, et l'acide benzoïque est un composé oxygéné du nouveau radical.

Dans le cours de leur travail, ils montrent que le même radical peut entrer dans une série de substances : traitant l'essence d'amandes amères par le chlore et le brome, on obtient le chlorure et le bromure de benzoyle $C^{14}H^{10}O^{2}.Cl^{2}$ et $C^{14}H^{10}O^{2}.Br^{2}$, lesquels, traités par l'iodure ou le cyanure de potassium, donnent les composés du radical avec l'iode ou le cyanogène, $C^{14}H^{10}O^{2}.I^{2}$ et $C^{14}H^{10}O^{2}.Cy^{2}$. Avec l'ammoniaque ou l'alcool, ces corps donnent finalement la benzamide ou l'éther benzoïque.

Aujourd'hui encore, ce travail est regardé comme un des plus méritants qui aient été faits dans le domaine de la chimie organique. Vous comprenez quelle impression il a dû produire, puisque c'était la première fois que partant d'une combinaison on avait pu par des réactions simples obtenir toute une série de corps bien définis dont la production s'expliquait par la manière de voir adoptée. Aussi voyons-nous Berzélius, alors dans tout l'éclat de sa gloire, et qui adoptait rarement les idées des autres, prodiguer les louanges à cette recherche (52). Il espère que par là un nouveau jour va commencer pour la Chimie, et il propose à Liebig et Wœhler de nommer le nouveau radical *proïne* ou *orthrine* (aurore), parce qu'il croit que l'admission de radicaux ternaires va répandre une nouvelle lumière sur notre science.

Et Berzélius avait raison ! Non pas à cause de l'importance du radical à trois éléments, mais parce que dans ce domaine l'oxygène perdait le rôle privilégié qu'il avait depuis Lavoisier ; en outre, par cela même que dans le choix du radical on n'avait plus égard à sa composition, on indiquait qu'il fallait modifier

(52) *Ann. der Pharm.*, III, 282.

(51) *Poids atomiques* de BERZÉLIUS.

le sens attribué au mot ; c'était aux résultats de l'expérience à justifier le procédé. Le benzoyle était un radical puisqu'il s'unissait comme un élément à un autre élément et qu'il pouvait se transporter sans décomposition d'une combinaison dans une autre. Il fut la clef des intéressantes réactions de Liebig et Wœhler ; il forma la base de la série de l'acide benzoïque, comme le cyanogène devint la base d'un grand nombre de corps.

Le cyanogène et le benzoyle sont les colonnes de la théorie des radicaux, qui a trouvé son couronnement dans la découverte du *cacodyle*. Je ne puis vous faire pénétrer dans toutes les particularités de cette recherche de Bunsen, si difficile et si brillamment conduite, mais il est de mon devoir de vous exposer les résultats généraux de ce travail.

En 1760, Cadet avait par la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux préparé une liqueur fumante, d'une odeur repoussante (53), s'enflammant facilement à l'air, et dont on savait qu'elle était vénéneuse et contenait de l'arsenic. Il semble que ce soient ces propriétés qui aient fait reculer les chimistes devant l'étude de cette substance, car en dehors de quelques expériences peu importantes de Thénard, pendant 70 ans on ne s'en est pas occupé ; on se contentait de la désigner dans les livres sous le nom de liqueur de *Cadet*. Dumas avait essayé, vers 1830, de séparer une combinaison pure du produit brut qui était souillé de diverses impuretés notamment d'arsenic métallique. D'après ses analyses, cette combinaison devait avoir la formule $C^8H^{12}As^2$ (54) ($C=6$, $As=75$), que les premiers résultats de Bunsen parurent confirmer (55), tandis que les suivants établirent définitivement la formule $C^{14}H^{12}As^2O$ ($C=12$) (56).

Bunsen nomma ce corps *oxyde de cacodyle* et y admit l'existence du radical $C^4H^{12}As^2$. En le traitant par les hydracides, il réussit à en préparer les chlorure, bromure, iodure, cyanure et fluorure; par action du sulfhydrate de baryum, il obtint le sulfure ; l'oxydation lui fournit l'acide cacodylique $C^4H^{12}As^2O^3$

(53) *Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers*, III, 633.

(54) Dumas, *Traité de Chimie*, V, 183 ; Comp. *Ann. der Chem. u Pharm.* XXVII, 148.

(55) *Ann. der Chem. u Pharm.*, XXIV, 271 (1837).

(56) *Ibid.*, XXXI, 175 ; XXXVII, 1 ; XLII, 14 ; XLVI, 1.

$+H^2O$; enfin il put, par décomposition du chlorure au moyen du zinc, isoler le radical cacodyle lui-même, ce qui contribua d'une façon essentielle à faire adopter sa manière de voir. On comprend combien l'imagination fut excitée, lorsqu'on apprit la préparation d'un radical organique contenant un métal et possédant en outre la propriété surprenante de s'enflammer spontanément.

C'est à dessein que je vous ai donné ici l'exposé de cette importante recherche de Bunsen, qui ne fut terminée que plus tard (1843) ; c'est pour vous faire sentir comment l'idée de radical s'est modifiée peu à peu et a pris le sens actuel, essentiellement différent du sens primitif ; la conception nouvelle est la conséquence d'une série de travaux dont je vous ai indiqué brièvement les plus importants. En cela je me suis efforcé de vous expliquer l'enchaînement des faits, maintenant permettez-moi de caractériser le sens de l'idée telle qu'elle s'est fixée dans les esprits de cette époque.

Je commence par la définition devenue célèbre de Liebig (57) : « Nous appelons donc le cyanogène un radical », dit-il dans sa critique de la théorie de Laurent, en 1837, « parce que : 1° il est la partie constituante, qui ne varie pas, d'une série de combinaisons ; 2° il peut être remplacé dans celles-ci par des corps simples ; 3° dans ses combinaisons avec un corps simple, celui-ci peut s'éliminer et être remplacé par l'équivalent d'autres corps simples ».

Ces trois conditions dont, d'après Liebig, deux au moins doivent être remplies pour qu'un groupe d'atomes puisse recevoir le nom de radical, prouvent que c'est seulement l'étude de la nature d'une combinaison qui peut nous indiquer le radical qu'elle contient. La façon de se comporter d'une substance vis-à-vis des éléments et des corps composés doit être connue si l'on veut en indiquer le radical, et vous voyez par là l'importance qu'en a la détermination. Le choix contient en quelque sorte les résultats de toute la recherche, car les produits de la décomposition sont donnés par le fait de la connaissance du radical. Celui-ci, à la vérité, est lui-même composé, mais sa décomposition supprime toutes les relations de parenté qui unissaient tous les corps de même radical. Qu'un radical se comporte comme un

(57) *Ann. der Chem. u Pharm.*, XXV, 3.

élément, c'est ce qui était confirmé de plus en plus ; il n'entrait pas seulement en combinaison avec les éléments, mais on pouvait le faire sortir de ses combinaisons et l'isoler. Un passage que j'extrais d'un mémoire en commun de Dumas et Liebig (58) vous montrera jusqu'où on allait dans cette comparaison : « La chimie organique possède ses éléments propres,qui jouent tantôt le rôle du chlore ou de l'oxygène, tantôt celui d'un métal. Le cyanogène, l'amidogène, le benzoyle, les radicaux de l'ammoniaque, des graisses, de l'alcool et de ses dérivés constituent les vrais éléments de la nature organique, tandis que les composants les plus simples,comme le carbone, l'hydrogène,l'oxygène et l'azote, n'apparaissent que lorsque la matière organique est détruite ».

Vous comprenez par là que l'on considérait les atomes composants de tels groupes comme réunis entre eux par des forces plus grandes que celles qui les unissent aux autres atomes ; c'est ainsi que dans l'imagination des chimistes de l'époque le radical avait une signification très réelle ; il existait dans la combinaison, et dans un corps déterminé on ne pouvait en admettre qu'un seul, car un seul existait. Mais en même temps que s'augmentait l'importance du radical au point de vue de la constitution d'une substance, des divergences s'élevaient sur le choix, suivant l'importance relative qu'on attribuait aux divers produits de la décomposition. Les discussions ainsi provoquées furent très profitables à la science, car chacun cherchait à appuyer sa manière de voir sur des raisons qu'il ne pouvait trouver que dans l'étude des réactions des corps en litige. C'est à ces discussions que nous sommes redevables de la connaissance très exacte que nous avons de certaines classes de corps.

Ces explications, je l'espère, ne vous paraîtront pas superflues ; elles doivent servir à vous montrer l'importance de la théorie des radicaux, dont le développement ultérieur nous occupera pendant la prochaine leçon.

(58) *Compt-rend.*, V. 567.

HUITIEME LEÇON

Développement de la théorie des radicaux. — Idées sur l'alcool et ses dérivés. — Phénomènes de substitution. — Règle de Dumas. — Théorie du noyau. — Equivalent de l'azote.

Nous sommes en plein dans le développement de la théorie des radicaux. Dans la dernière leçon j'ai essayé de vous expliquer le sens du radical ; aujourd'hui, je vais m'occuper davantage de sa nature. Vous êtes déjà préparés à entendre les querelles que le choix comme radical d'un groupe d'atomes déterminé a provoquées, et il est de mon devoir de vous rendre témoins des plus importantes des ces luttes. C'est principalement sur la constitution de l'alcool et des éthers qui en dérivent que les divergences d'opinion se sont manifestées et comme la façon de concevoir ces composés a exercé une influence considérable sur les vues générales, que de plus les hommes les plus éminents de notre science ont pris part à ces discussions, je vais essayer de vous montrer avec ce groupe de corps combien étaient variées et contradictoires les idées sur l'arrangement des atomes.

Dans la dernière leçon, je me suis déjà occupé de la théorie de l'éthérine qui est née de la comparaison des éthers et des sels ammoniacaux. On admettait dans ceux-ci le radical NH^3, et bien que la manière de voir fût dualiste dans l'ensemble, elle n'était plus en harmonie ici avec les idées qu'on avait sur les autres sels. Il existait dès lors une autre théorie des sels ammoniacaux selon laquelle ceux-ci n'avaient plus une place à part, mais étaient soumis aux principes purement dualistiques.

La base de cette hypothèse c'est le radical *ammonium,* que

Davy, comme vous le savez (1), avait introduit dans la science. Ampère (2) et Berzélius (3) avaient largement contribué à la faire adopter. L'avantage de cette conception, au point de vue du dualisme pur, est évident, car de cette façon les composés ammoniacaux (de l'ammonium) paraissent analogues aux sels ordinaires, comme ils le sont dans leur façon générale de se comporter. On a en effet (4) :

Sel ammoniac	$(N^2H^8)Cl^2$	KCl^2	chlorure de potassium
Sulfate d'ammoniaque	$(N^2H^8)OSO^3$	$KOSO^3$	sulfate de potasse
Nitrate »	$(N^2H^8)ON^2O^5$	KON^2O^5	nitrate »
Acétate »	$(N^2H^8)OC^4H^6O^3$	$KOC^4H^6O^3$	acétate »

Il est évident que cette façon de considérer les sels ammoniacaux peut être étendue aux éthers composés en admettant dans ceux-ci le radical C^4H^{10}, au lieu de C^4H^8. Berzélius fit ce pas en 1833 (5). Il y fut porté non seulement par sa prédilection pour la théorie de l'ammonium, mais encore par la découverte de faits nouveaux, que je vais vous faire connaître.

La même année, Magnus avait, par action de l'acide sulfurique sur l'alcool et l'éther, découvert les acides éthionique et iséthionique (6). Le second était obtenu par la décomposition du premier par l'eau et, d'après l'analyse, devait lui être isomère. Leur sel de baryte, conformément à la théorie de l'éthérine, qui régnait alors, reçut la formule $C^4H^8 + 2SO^3 + BaO + H^2O$; d'après Magnus, on devait le considérer comme une combinaison d'éther avec l'acide sulfurique et la baryte. Les analyses du sulfovinate (éthylsulfate) de baryte par Liebig et Wœhler (7), confirmées par Magnus (8), avaient établi pour ce sel la composition $C^4H^8 + 2SO^3 + BaO + 2H^2O$, c'est-à-dire qu'il devait

(1) Voir p. 71.

(2) *Ann. de Chim. et Phys.* (2), II, 16.

(3) Gilbert, *Ann. der Phys.*, XLVI, 131 ; Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl.

(4) Berzélius prend NH^4 comme l'atome d'ammonium, mais c'est toujours le double atome N^2H^8 ou $\overset{\cdot\cdot}{N}H^4$ que l'on trouve en combinaison.

(5) Pogg, *Ann. der Phys. u Chem.*, XXVIII, 626.

(6) *Ann. der Chem. u Pharm.*, VI, 152.

(7) *Ibid.*, I, 37.

(8) Magnus, *l. c.*

contenir un atome d'eau de plus que le composé récemment découvert. Berzélius fit remarquer que celui-ci par ébullition avec de l'eau ne se transforme pas en acide éthylsulfurique et que, par conséquent, la manière de voir sur laquelle sont basées ces formules, qui indiquent dans ces substances la présence d'eau toute formée, serait erronée. Selon lui, l'alcool et l'éther seraient les oxydes de deux radicaux, de C^2H^6 et de $C^2H^5 = C^4H^{10}$. Les éthers composés resteraient ainsi formées d'éther, κατ' ἐξοχήν et d'acide, mais il ne contiendraient pas d'eau et seraient comparables aux sels :

Ether	$C^4H^{10}O$	KO	potasse
Ether haloïde (chlorure d'éthyle)	$C^4H^{10}Cl^2$	KCl^2	chlorure de potassium
Ether acétique	$C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$	$KO + C^4H^6O^3$	acétate de potasse
Ether nitrique	$C^4H^{10}O + N^2O^5$	$KO + N^2O^5$	nitrate de potasse

Berzélius envisageait bien toute la portée de sa proposition. Il avait maintenant atteint le but vers lequel il dirigeait depuis longtemps tous ses efforts : la conception dualistique s'appliquait désormais aux combinaisons organiques, ou tout au moins aux groupes les mieux étudiés de ces composés, et il ne dissimule pas la satisfaction qu'il en éprouve. Il affirme que les corps organiques doivent être considérés comme des *groupes binaires,* aussi bien que les composés minéraux, avec cette différence que ce sont des radicaux composés qui jouent le rôle des éléments inorganiques, idée que Dumas et Liebig développeront plus tard d'une façon détaillée dans un mémoire spécial (9).

Maintenant un motif de discorde existait, et la lutte ne devait pas tarder à commencer. C'est d'abord Liebig qui ouvre le feu en attaquant la théorie de l'éthérine (10). Selon lui, elle ne peut se justifier, et toutes les raisons qu'on allègue en sa faveur reposent sur des expériences fausses. Parmi celles-ci, il y a d'abord une observation de Hennel (11), d'après laquelle l'acide sulfurique absorbe l'éthérine (gaz oléfiant) et fournit directement l'acide sulfovinique. Liebig essaie de démontrer que l'éthérine de Hennel est souillé de vapeurs d'alcool et d'éther, et que le gaz

(9) *Compt-rend.,* V. 567.
(10) *Ann. der Chem. u Pharm.,* IX, 1.
(11) Pogg *Ann. der Phys. u Chem.,* XIV, 282.

pur n'est pas absorbé par l'acide sulfurique (12). Il conteste ensuite les formules des composés chloroplatinés de Zeise, qui, selon leur auteur, étaient formés d'éthérine, de chlorure de platine et de chlorure de potassium (13).

Liebig croit pouvoir conclure des analyses de Zeise et des réactions de la substance que ce n'est pas l'éthérine, mais l'éther qui y est contenu. Enfin il nie l'existence de l'éthyloxalate (oxalovinate) d'ammoniaque que Dumas et Boullay avaient préparé au moyen de l'éther oxalique et du gaz ammoniac sec (14). D'après Liebig, le même corps se forme par l'action de l'ammoniaque aqueuse et est identique à l'oxamide. Ainsi tous les soutiens de la théorie de l'éthérine étaient détruits, et en même temps qu'il le proclame, le chimiste allemand se déclare partisan de l'hypothèse de Berzélius sur les éthers ; il ne se sépare de lui qu'au sujet de la constitution de l'alcool. Dans ce corps il admet aussi le radical C^4H^{10}, qu'il appelle *éthyle*, mais pour lui l'alcool est l'hydrate de l'éther, $C^4H^{10}O,H^2O$. Que cela suppose dans un volume d'alcool deux fois moins d'atomes (molécules) que dans le même volume d'éther, il ne s'en préoccupe pas ; on était alors moins porté que jamais à adopter l'hypothèse d'Avogadro, ainsi qu'on peut en juger par ce passage de Liebig (15) :

« Sans tenir compte de la contradiction qu'il y aurait à refuser à l'éther comme oxyde la faculté de s'unir à l'eau pour former un hydrate, tandis que comme les autres oxydes il s'unit aux acides et que son radical, comme les métaux, peut s'unir aux halogènes, le poids spécifique de la vapeur d'alcool n'est pas un motif pour qu'on regarde ce corps comme l'oxyde d'un autre radical. Je crois, au contraire, que précisément ce fait que l'éther et la vapeur d'eau s'unissent à volumes égaux et sans contraction milite plutôt en faveur de l'opinion qui considère leur composé, l'alcool, comme un hydrate de l'éther.... Dans la formation de l'éther benzoïque au moyen de l'alcool absolu et du chlorure de benzoyle, nous avons une décomposition de l'eau, qui ne s'étend qu'à l'eau d'hydratation ».

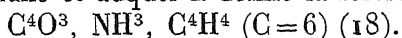
(12) Berthelot a montré plus tard que par une forte agitation le gaz est absorbé.

(13) *Mag. f. Pharm.*, XXXV, 105 ; Pogg, *Ann.* XXI, 533.

(14) *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXVII, 15.

(15) *Ann. der Chem. u Pharm.*, IX, 16.

Liebig était allé trop loin dans son argumentation ; Zeise et Dumas protestent avec raison. Le premier répéta son étude sur le chlorure de platine inflammable et confirme ses premiers résultats ; dans le composé privé de son eau de cristallisation il n'y a plus d'oxygène ; on ne peut donc admettre la présence de l'éther, mais bien de l'éthérine (16). Dumas aussi maintient ses expériences antérieures (17). Il montre la diversité d'action de l'ammoniaque aqueuse et du gaz ammoniac sec ; dans le premier cas seulement il se forme de l'oxamide, mais le gaz ammoniac produit le corps décrit précédemment, qu'il nomme maintenant oxaméthane et auquel il donne la formule

$$C^4O^3, NH^3, C^4H^4 \ (C=6) \ (18).$$

Dumas persiste donc aussi dans sa manière de voir, et il rappelle que c'est de lui que vient l'idée que l'éther (éther dit sulfurique) est la base des éthers composés, ce qui est toute la théorie de l'éthyle ; il fait un pas de plus en considérant l'éther comme formé lui-même d'eau et de gaz oléfiant.

Ici Dumas avait raison. Mais il est un point au sujet duquel Liebig et Dumas s'étaient déjà séparés et que Liebig avait signalé (19) ; c'est l'hypothèse de Dumas selon laquelle il y aurait dans l'éther deux atomes d'hydrogène qui jouent un rôle différent des autres ; c'est surtout cette idée que combat le chimiste allemand. La découverte des mercaptans par Zeise (20) donne à Liebig l'occasion de présenter de nouvelles preuves de l'exactitude de ses idées (21). Il considère ces combinaisons comme analogues à l'alcool ; elles sont composées de sulfure d'éthyle, $C^4H^{10}S$ et d'hydrogène sulfuré, H^2S, et leurs intéressants composés métalliques prouvent que là il y a réellement deux atomes d'hydrogène qui se comportent autrement que les autres. Deux ans plus tard, en 1836, il rassemble encore toutes les raisons qui sont pour ou contre les deux opi-

(16) *Ann. der Chem. u Pharm.* XXIII, 1.

(17) *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIV, 225 ; *Ann. der Chem. u Pharm*, X, 277 ; *Ibid.*, XV, 52.

(18) Il semble que Dumas dans ses premières expériences ait trouvé un atome d'eau de plus ; mais les analyses ne donnent pas une décision certaine.

(19) *Ann. der Chem. u Pharm.*, IX, 15.

(20) *Ibid.*, XI, 1.

(21) *Ibid.*, XI, 10.

nions (22), et finalement il croit devoir tirer des faits connus, et principalement des phénomènes de substitution déjà découverts par Dumas, cette conclusion que l'éther n'est pas un hydrate, mais bien un oxyde.

Toutefois la question n'était pas épuisée. Dans l'étude de l'esprit de bois qu'il avait faite en commun avec Péligot, Dumas avait trouvé de nouveaux appuis pour ses idées (23). Il avait réussi à trouver la composition de ce corps, que beaucoup de chimistes avaient cherchée sans succès. Il avait montré que cette substance, dans ses réactions, présente la plus grande ressemblance avec l'alcool, que, comme ce dernier, elle s'unit aux acides pour former des composés de la nature des éthers. En conséquence il suppose dans l'esprit de bois le radical méthylène C^2H^4, polymère avec l'éthérine. De nouveau sont mis en lumière les avantages de cette manière de voir qui n'exige pas l'admission de radicaux hypothétiques (24).

La discussion entre Berzélius, Dumas et Liebig, dont je vous ai communiqué quelques extraits, fut d'un grand profit pour notre science. Les faits furent illustrés sur toutes leurs faces, ce qui fut bien plus favorable au développement de la chimie que si une *seule* idée théorique avait occupé le premier plan. Ces chimistes étaient alors les représentants de la science, et autour d'eux se groupaient les autres chercheurs. Peu parmi ceux-ci, avaient des vues personnelles et la chimie se trouvait ainsi partagée en trois camps.

Une sorte d'armistice fut conclu en 1837 : dans une entrevue personnelle,, Liebig convertit Dumas à ses idées, et nous voyons les deux savants publier en commun un mémoire (25) dans lequel ils annoncent qu'ils vont réunir leurs efforts pour étudier la chimie organique en se plaçant au même point de vue, pour faire analyser dans leurs laboratoires les corps non encore étudiés, pour faire exécuter par leurs élèves des recherches dans les directions les plus diverses et pour soumettre les travaux des autres à une critique et un contrôle des plus rigoureux. Mais l'alliance dura peu ; au bout d'un an elle n'existe

(22) *Ann. der Chem. u Pharm.* XIX, 270, Anmerkung.

(23) *Ann. de Chim. et Phys.*, LVIII, 5 ; *Ann. der Chem. u Pharm.*, XIII, 78 ; XV, 1.

(24) Dumas et Peligot croyaient pouvoir isoler le méthylène.

(25) *Compt.-rend.*, V. 567.

plus ; chacun s'engage dans sa voie, et les voies sont de plus en plus divergentes. En 1840, les anciens alliés sont redevenus des adversaires, avec peut-être plus de circonspection et de courtoisie.

Dans l'intervalle, Dumas avait fait des observations qui l'ont engagé à rompre avec toutes les traditions, à abandonner le dualisme et la théorie électrochimique, et à exprimer des idées que Berzélius, en particulier, a attaquées de la façon la plus vive. Celui-ci, qui avait contribué pour une part si essentielle au développement de la science, qui avec ses théories avait fait face à tant d'adversaires et avait disputé la palme à Liebig et à Dumas, essaye maintenant sans succès d'opposer ses idées à celles de Dumas et de Laurent. Il s'appuie sur des hypothèses sans fondement, auxquelles, beaucoup plus tard seulement, Kolbe donnera une base réelle et une valeur scientifique.

Avant de passer à cette période et de nous occuper de la théorie des substitutions, du noyau et de la copule, je dois encore vous parler d'un autre développement des radicaux par lequel je terminerai les considérations sur l'alcool, et les composés qui en dérivent.

Dans son étude de l'huile des Hollandais, Regnault avait trouvé que ce liquide, lorsqu'on le distille avec de l'hydrate de potasse, perd de l'acide chlorhydrique et engendre un corps de composition $C^4H^6Cl^2$ (26). Il considère celui-ci comme le chlorure du radical aldéhydène, C^4H^6 et confirme sa manière de voir par la préparation du bromure et de l'iodure de ce radical, dont il suppose aussi l'existence dans l'aldéhyde et dans l'acide acétique. Il écrit :

C^4H^6	Radical hypothétique aldéhydène.
$C^4H^6Cl^2$	Chlorure d'aldéhydène.
$C^4H^6Br^2$	Bromure d'aldéhydène.
$C^4H^6Cl^2 + H^2Cl^2$	Hydrocarbure chloré (chlorure d'éthylène).
$C^4H^6Br^2 + H^2Br^2$	Hydrocarbure bromé.
$C^4H^6O + H^2O$	Aldéhyde.
$C^4H^6O + H^2O$	Acide acétique.

Cette recherche de Regnault, exécutée en 1835, fut inspirée par Liebig et devait montrer à Dumas que le radical éthérine

(26) *Ann. der Chem. Pharm.* XV, 60.

n'était même pas contenu dans le chlorure d'éthylène ; elle devait renverser la théorie de l'éthérine ; elle peut avoir beaucoup contribué à décider Dumas à abandonner ses idées. Il est vrai qu'à la suite de ce travail Liebig a aussi abandonné le radical éthyle et a cherché à expliquer les éthers par l'hypothèse de l'acétyle C^4H^6 (27). Ces corps sont de nouveau comparés aux sels ammoniacaux, mais dans ceux-ci on suppose le radical amidogène.

Acétyle	$Ac = C^4H^6$	$Ad = N^2H^4$	amidogène
Gaz oléfiant	AcH^2	AdH^2	ammoniaque
Ethyle	AcH^4	AdH^4	ammonium
Ether	AcH^4O	AdH^4O	oxyde d'ammonium
Chlorure d'éthyle	AcH^4Cl^2	AdH^4Cl^2	sel ammoniac
Alcool	$AcH^4O + H^2O$	$AdH^4O + H^2O$	
Mercaptan	$AcH^4S + H^2S$	$AdH^4S + H^2S$	sulfure d'hydrogène —
Ac isérhionique	$AcH^2 + 2SO^3$	$AdH^2 + SO^3$	sulfure d'ammonium
Ac acétique	$AcO + O$		sulfate d'ammoniaque
Aldéhyde	$AcO + H^2O$		déshydraté de Rose.

Pour les sels ammoniacaux et pour les éthers, on avait donc établi trois hypothèses qui ne différaient l'une de l'autre que par le nombre des atomes d'hydrogène qu'on admettait dans le radical. Ce sont :

1° La théorie de l'ammoniaque de Lavoisier, correspondant à la théorie de l'éthérine de Dumas et Boullay ;

2° La théorie de l'ammonium de Davy, Ampère et Berzélius, correspondant à la théorie de l'éthyle de Berzélius et Liebig ;

3° La théorie de l'amidogène de Davy et Liebig, correspondant à la théorie de l'acétyle de Regnault et Liebig.

Liebig croyait par sa nouvelle hypothèse avoir aplani toutes les difficultés, supprimé toutes les disputes au sujet de la théorie de l'éthyle ou de l'éthérine, et il termine son mémoire par ces paroles : « Les deux opinions anciennement opposées, envisagées à ce point de vue, ont, comme on le remarque facilement, une base commune, et toute question sur la probabilité de l'une ou de l'autre des deux théories se trouve par cela même résolue ».

Sous un certain rapport, Liebig avait raison ; la question de

(27) *Ann. der Chem. u Pharm.* XXX, 139.

savoir si c'est l'éthérine ou l'éthyle qui est contenu dans l'alcool ne fut plus discutée, non pas probablement parce qu'on préférait l'acétyle, mais parce que l'on commençait à donner un autre sens au mot radical. Les phénomènes de substitution, que l'on connaissait déjà, devenaient d'une application de plus en plus générale, et avec la découverte de l'acide trichloracétique les hypothèses établies par Dumas et Laurent acquirent une grande influence. Par là la théorie des radicaux ne fut pas seulement menacée dans sa forme, mais encore la base de toutes les considérations chimiques, le dualisme et la théorie électrochimique, furent attaqués et finalement bannis de la science. On fut amené à considérer les radicaux comme variables et les combinaisons comme quelque chose d'unitaire, et à condamner la bipartition comme arbitraire ; un peu plus tard, à l'aide des connaissances fournies par la théorie des acides polybasiques, on en arriva à la révision de la grandeur atomique des combinaisons, à l'établissement de la molécule chimique et à la théorie des types. En même temps la notion de l'équivalent prend une forme plus solide et se sépare de celle de l'atome : on reconnaît que les atomes ne sont pas équivalents, mais ont des valences différentes (verschiedenwertig), et enfin s'élabore la théorie de l'atomicité d'où est venue la détermination de la constitution rationnelle telle que nous la comprenons aujourd'hui.

Ne nous contentons pas de la vue à vol d'oiseau de cette époque si riche en découvertes et en hypothèses, mais examinons-la de près. Vous reconnaîtrez que le développement de la chimie pendant ces soixante-dix dernières années égale en importance et en intérêt tout ce qui a été fait aux époques les plus brillantes. Le nombre de ceux qui y participent va toujours croissant, et ce n'est pas une tâche facile que d'extraire du matériel immense qui a été façonné pendant cette période ce qui est essentiel et utile aux progrès ultérieurs, de présenter le développement des idées d'une façon à la fois logique et conforme à la réalité, de rendre justice à chacun et de ne pas perdre le fil dans les détails ou les contestations de priorité.

L'histoire de cette époque n'a pas encore été écrite dans son ensemble (28), et si j'ose tenter une telle entreprise, sachant

(28) L'*Histoire des doctirine chimiques* de WÜRTZ a paru pendant l'impression de la 1re édition de ces leçons.

bien qu'un exposé objectif de cette époque est à peine possible, c'est que mon rôle est plutôt celui de critique que d'historien. Je me suis efforcé de donner quelque valeur à mes explications en apportant le plus grand soin à me tenir dans la vérité, sans me laisser diriger ni par des préjugés ni par des questions de personnes.

Déjà l'idée d'équivalence pouvait conduire à celle de remplacement ou de substitution : les quantités de deux acides étaient équivalentes si elles saturaient la même quantité de base. Dans un sel neutre, un acide pouvait donc être remplacé par son équivalent sans que la neutralité fût altérée. L'expression « remplacement » (Ersetzbarkeit) se trouva plus justifiée lorsque Mitscherlich eut étudié les phénomènes de l'isomorphisme ; on put dire alors que certains éléments peuvent être remplacés par d'autres dans un cristal sans variation de la forme.

Ces substitutions avaient ici la particularité de n'être liées à aucune proportion pondérale ; cela paraît d'autant plus frappant qu'on en a obtenu un moyen essentiel pour la détermination des poids atomiques ; l'hypothèse sur laquelle il est basé, c'est qu'un atome ne peut être remplacé que par un atome unique, c'est-à-dire que le nombre des atomes dans les composés isomorphes doit être identique. Comme on n'avait en général comparé que des substances semblables chimiquement, l'isomorphisme pouvait contribuer au perfectionnement des idées régnantes, mais cette classe de phénomènes n'aurait jamais conduit à une attaque contre le système admis.

Cependant une telle attaque eut lieu comme conséquence d'une série de faits dont je vais vous parler. Gay-Lussac avait observé que dans le blanchiment de la cire par le chlore, pour chaque volume d'hydrogène dégagé, un égal volume de chlore était absorbé (29). Il avait trouvé la même chose dans l'action du chlore sur l'acide prussique, Wœhler et Liebig, dans leur travail sur les composés du benzoyle, dont je vous ai déjà parlé, ont découvert le chlorure de benzoyle en traitant l'essence d'amandes amères par le chlore ; ils font remarquer expressément que le chlorure de benzoyle se forme lorsque deux atomes de chlore vont prendre la place de deux atomes d'hydrogène dans

(29) Gay-Lussac, *Leçons de Chimie.*

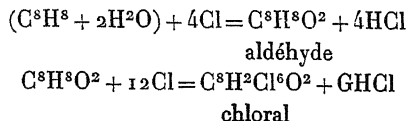
l'essence d'amandes amères (30). En 1834, Dumas étudie l'action du chlore sur l'essence de térébenthine (31), où encore chaque volume d'hydrogène dégagé est remplacé par un égal volume de chlore. Comme Dumas étudie aussi les produits de la décomposition de l'alcool par le chlore et par le chlorure de chaux, pour déterminer la nature et le mode de formation du chloral et du chloroforme, il donne à la règle empirique observée par Gay-Lussac dans un cas particulier, la forme générale (32) :

1° Si un corps contenant de l'hydrogène est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome ou de l'iode, il prend, pour chaque volume d'hydrogène qu'il perd, un volume égal de chlore, de brome, etc. ;

2° Si le corps contient de l'eau, il perd l'hydrogène correspondant à celle-ci, sans remplacement.

La seconde règle fut établie principalement pour expliquer la formation du chloral, et en même temps pour justifier la formule de l'alcool adoptée par Dumas six ans auparavant, $C^8H^8 + 2H^2O$ ($C = 6$). Les phénomènes de substitution devaient, d'après Dumas, fournir une preuve nouvelle de la diversité des atomes d'hydrogène, dont huit étaient fixés au carbone et quatre à l'oxygène. Ce n'est que pour les premiers qu'a lieu la substitution, les quatre autres étant enlevés sans compensation. On a :

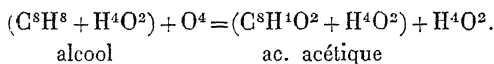
$$(C^8H^8 + 2H^2O) + 4Cl = \underset{\text{aldéhyde}}{C^8H^8O^2} + 4HCl$$

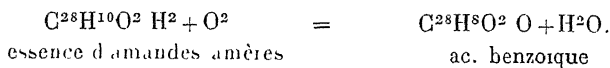
$$C^8H^8O^2 + 12Cl = \underset{\text{chloral}}{C^8H^2Cl^6O^2} + GHCl$$

Dumas cherche à démontrer par des exemples variés la généralité des règles qu'il a énoncées : en même temps qu'il établit la composition exacte de la liqueur des Hollandais, il montre que le chlorure de carbone qui en dérive par l'action du chlore, et qui a été étudié par Faraday (33), fournit un nouvel argument en faveur de ses idées ; de même pour l'action du chlore sur l'acide prussique et l'essence d'amandes amères, etc.

(30) *Ann. der Pharm.*, III, 263, 1832.
(31) *Ann. de Chim. et Phys.* (2), LVI, 140.
(32) *Ibid.*, (2), LVI, 113.
(33) *Phil. Trans*, 1821, p. 47.

Dumas ne se contente pas de cela ; il va plus loin en considérant les oxydations comme des phénomènes de substitution, par exemple la transformation de l'alcool en acide acétique (34). Ici chaque volume d'hydrogène perdu est remplacé par $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

On a en effet :

$$\underset{\text{alcool}}{(C^8H^8 + H^4O^2)} + O^4 = \underset{\text{ac. acétique}}{(C^8H^4O^2 + H^4O^2)} + H^4O^2.$$

Il explique de même la formation de l'acide benzoïque avec l'essence d'amandes amères :

$$\underset{\text{essence d'amandes amères}}{C^{28}H^{10}O^2\ H^2 + O^2} \quad = \quad \underset{\text{ac. benzoique}}{C^{28}H^8O^2\ O + H^2O.}$$

Pour faire comprendre les actions de l'oxygène par sa règle, il exprime celle-ci de la façon suivante : Si une combinaison est exposée à l'action deshydrogénante d'un corps, elle absorbe de celui-ci une quantité équivalente à l'hydrogène qu'elle perd.

C'est sous cette forme que la proposition de Dumas me paraît le plus significative. Elle nous montre que des volumes égaux d'hydrogène, de chlore, de brome et d'iode sont équivalents, tandis qu'ils n'ont que la moitié de la valence d'un même volume d'oxygène. Ici la différence apparaît clairement ; c'est le commencement de la séparation de l'atome et de l'équivalent.

Les phénomènes de substitution ou de *métalepsie,* comme les appelait Dumas, furent pendant les années suivantes l'objet d'études de sa part, de celle de Péligot (35), de Regnault (36), de Malaguti (37) et principalement de Laurent ; c'est surtout l'extension que ce dernier a donnée à la règle de Dumas que nous allons examiner.

Laurent a enrichi la chimie d'une nombreuse série de recherches expérimentales qui dans certains cas manquent malheureusement de l'exactitude nécessaire ; il ne disposait que de

(34) *Ann. de Chim. et de Phys.,* (2) LVI, 143.

(35) *Ann. der Chem. u Pharm.* XII, 24 ; XIII, 76 ; XIV, 50 ; XXVIII, 246.

(36) *Ibid.,* XVII, 157 ; XXVIII, 84 ; XXXIII, 310 ; XXXIV, 24 etc.

(37) *Ibid.,* XXIV, 40 ; XXV, 272 ; XXXII, 15 ; LVI, 268, etc.

moyens matériels très restreints et, au lieu de se borner en conséquence à quelques domaines, Laurent, qui était très riche d'idées, a préféré entreprendre beaucoup et exécuter d'une façon superficielle. Il perdit ainsi son renom d'expérimentateur et fut pris à partie dès le début de son activité scientifique ; plus tard il fut traité avec trop peu de ménagements surtout par Berzélius et par Liebig.

Ceci réagit sur lui, naturellement ; il continua dans sa voie et devint de moins en moins intelligible, surtout par la nomenclature qu'il était presque seul à employer. Beaucoup de ses idées ingénieuses et originales furent ainsi perdues pour notre science, ou bien le mérite en fut attribué à d'autres ; quelques-unes nous furent transmises par Gerhardt, qui fut longtemps son collaborateur et son ami, et qui à une façon spéciale de concevoir et d'exprimer joignait peut-être moins de finesse, mais plus de clarté.

Laurent avait commencé de bonne heure à s'occuper des phénomènes de substitution ; il étudia d'abord la naphtaline et ses dérivés (38), puis, en même temps que Regnault, les dérivés du chlorure d'éthylène (39), et plus tard l'action du chlore sur les éthers composés (40), sur les produits de la distillation du goudron, principalement sur le phénol, etc. (41).

Par ces recherches multiples, Laurent put bientôt se convaincre que la forme donnée par Dumas à la règle des substitutions n'était pas rigoureuse d'une façon générale, que dans de nombreux cas il y avait plus ou moins d'équivalents de chlore ou d'oxygène absorbés qu'il n'y avait d'équivalents d'hydrogène dégagés ; que ceci a même lieu avec des composés ne contenant pas d'oxygène et que ce fait ne peut pas s'expliquer par la seconde règle de Dumas (42). En même temps Laurent montre que le produit de la substitution équivalente conserve certaines analogies avec le composé primitif, et il soutient que le chlore absorbé prend la place de l'hydrogène dégagé et joue en

(38) *Ann. der Chem. u. Pharm.* VIII, 8 ; XIX, 38 ; XXXV, 292 ; XLI, 98, LXXII, 297 ; LXXVI, 298 etc.

(39) *Ibid.*, XII, 187 ; XVIII, 165 ; XXII, 292.

(40) *Ibid.*, XXII, 292.

(41) *Ibid.*, XXII, 292 ; XXIII, 60 ; XLIII, 200, etc.

(42) Voir p. 137.

quelque sorte le même rôle. On peut ainsi résumer ses idées (43) :

Beaucoup de substances organiques perdent, lorsqu'elles sont traitées par le chlore, un certain nombre d'équivalents d'hydrogène qui se dégagent à l'état d'acide chlorhydrique ; à l'hydrogène éliminé se substituent un nombre égal d'équivalents de chlore, de sorte que les propriétés physiques et chimiques de la substance primitive ne sont pas essentiellement modifiées. *Les molécules de chlore occupent donc l'espace laissé vide par les molécules d'hydrogène. Le chlore joue dans la nouvelle combinaison en quelque sorte le même rôle que l'hydrogène dans la substance primitive* (44).

Laurent cherche une explication des faits observés et des hypothèses fondées sur eux dans ce qu'on nomme la théorie des noyaux (45).

Bien qu'elle n'ait pas été généralement acceptée, cette théorie a néanmoins son importance pour notre science, parce que nous avons adopté, quoique sous une autre forme, beaucoup des idées qui y étaient contenues, et qu'elle a servi de base à la partie organique de l'excellent traité de Gmelin. Je vais donc vous en donner les principaux traits.

Selon Laurent toutes les combinaisons organiques contiennent certains noyaux ou radicaux, dont les uns sont primitifs (*radicaux fondamentaux*) et les autres sont dérivés. Les premiers sont des composés de carbone et d'hydrogène dans lesquels le rapport mutuel des nombres d'atomes est simple (1 à 2, 3, 4, etc. ; 2 à 3, etc).

Pour un rapport déterminé il existe plusieurs noyaux, qui sont polymères entre eux. Ces radicaux fondamentaux sont en

(43) *Méthode de Chimie* par Laurent, p. 242 ; Thèse de docteur, Paris, 20 déc. 1837, p. 11, 88 et 102 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (2) XLIII, 384 ; *Compt.-rend.* X, 413 ; *Revue scientifique*, I, 161.

(44) Je dois rappeler ici, précisément parce qu'il y a eu sur ce sujet une discussion de priorité, V. *Compt.-rend.* X, 409 et 511, que déjà Liebig et Woehler, dans leur recherche sur l'essence d'amandes amères, admettent que dans la formation du chlorure de benzoyle *le chlore a pris la place de l'hydrogène.* Comp. 136.

(45) *Ann. de Chim. et Phys.* (2) LXI, 125 comp. aussi Gmelin, *Handb. der Chem.*, IV, 16.

outre choisis de façon que les atomes de carbone et d'hydrogène y sont en nombres pairs.

Des noyaux fondamentaux se forment les noyaux dérivés par la substitution à l'hydrogène d'autres éléments tels que le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, l'azote, etc. Plus tard il admet aussi un remplacement par des radicaux ou des groupes d'atomes. Dans de telles réactions la règle de Dumas subsiste toujours, c'est-à-dire que l'hydrogène dégagé est remplacé par des quantités équivalentes d'autres éléments. Mais ce n'est pas le seul mode de transformation que le noyau puisse éprouver, et ici Laurent s'écarte de Dumas : des atomes peuvent, même en quantité indéfinie, s'ajouter à un radical ou être détachés de celui-ci sans compensation, tandis qu'aucun atome ne peut être enlevé au noyau si son équivalent ne vient le remplacer, sans quoi il en résulterait la dislocation complète du groupe.

C'est ce qui arrive infailliblement dès que le carbone se sépare de la combinaison à l'état d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, etc ; alors il se fait une décomposition complète ou bien il se forme un nouveau noyau, dont la relation avec l'ancien n'est pas nettement établie en général. Selon Laurent les noyaux dérivés par substitution ont la plus grande ressemblance avec les radicaux fondamentaux dans leurs propriétés physiques et chimiques ; les noyaux dérivés formés par addition d'atomes ont un autre caractère. Ainsi l'addition d'hydrogène et d'oxygène (eau) produit le plus souvent des alcools ; par absorption de 2 atomes d'oxygène, il se forme un oxyde neutre, tandis que l'absorption de 4 atomes d'oxygène fournit un acide monobasique, et de 6 atomes, un acide bibasique.

Laurent se fait aussi une représentation géométrique des combinaisons organiques. Les noyaux seraient des prismes dont les angles solides sont occupés par les atomes de carbone, tandis que les arêtes seraient formées par les atomes d'hydrogène. Ces arêtes peuvent être enlevées et remplacées par d'autres sans que la figure éprouve des variations considérables ; mais si on laissait la place libre ; la liaison interne serait supprimée et le tout se disloquerait. On peut au prisme ajouter des atomes en forme de pyramides et en envelopper complètement la figure, de sorte que naturellement la forme en est changée. On peut éloigner ces pyramides et le prisme se montre de nouveau.

Nous ne sommes pas habitués, dans notre science sévère et

sobre, à des idées aussi imagées, et l'on pourrait penser que derrière ce tableau il n'y a rien d'utile pour la chimie. Pour réfuter cette opinion, je vais vous traduire les hypothèses de Laurent dans notre langue habituelle ; alors vous comprendrez mieux ses idées.

La théorie des noyaux est manifestement issue de la théorie des radicaux, mais par une transformation essentielle de celle-ci. Le radical de Laurent n'est pas un groupement invariable d'atomes, mais c'est une combinaison qui par substitution suivant des quantités équivalentes peut être modifiée, sans toutefois perdre ses propriétés caractéristiques. Ainsi Laurent peut dériver tous ses radicaux des hydrocarbures, ce qui est naturellement en contradiction complète avec les anciennes idées. Ces radicaux peuvent s'unir à d'autres atomes, et dans les corps ainsi formés les noyaux sont existants comme tels ; ils y préexistent, et sur ce point Laurent est d'accord avec ses prédécesseurs. Par ces deux hypothèses il peut expliquer tous les faits observés dans les phénomènes de substitution, non seulement ceux qui suivent la règle de Dumas, mais encore ceux qui sont en contradiction avec elle, et il en avait trouvé beaucoup. En même temps sa conception lui donne les raisons pourquoi les deux espèces de réactions sont possibles. En admettant la variabilité des radicaux, il embrasse sous ce nom un groupe de composés évidemment beaucoup plus vaste qu'il n'était possible avec l'ancienne théorie ; Laurent pouvait donc, comme nous dirions aujourd'hui, découvrir plus de « relations génétiques », et c'était un avantage incontestable. Comme il admet que le nombre des atomes de carbone dans un noyau est constant, les corps se partageaient en séries d'après leur nombre d'atomes de carbone, ce qui était la base d'une systématique excellente. Entre les séries ainsi formées il n'y avait selon lui aucun lien, et c'est par là que se distingue la classification de Laurent des classifications actuelles, qui font ressortir autant que possible ces relations. Ceci n'était pas encore réalisable à cette époque.

Après ces explications, je puis prétendre que dans la théorie du noyau de Laurent il y avait beaucoup de neuf et de bon. Son importance réside surtout en ce qu'elle était susceptible d'une application générale, et qu'elle pouvait parfaitement être utilisée comme base d'un traité développé, ainsi que Gmelin l'a prouvé. Sous ce rapport elle se distingue très avantageusement

de la théorie des radicaux, qui par la forme trop définie qu'elle donnait aux radicaux, ne pouvait être utile que dans certaines directions, tandis qu'elle négligeait d'autres relations.

Je crois qu'il peut être utile de vous montrer par quelques exemples la façon dont Laurent utilisait ses théories et quelles étaient ses formules pour diverses combinaisons. Je choisirai pour cela des corps qui vous sont connus :

Noyau éthérène C^4H^8 ($C = 12$)

Chlorhydrate d'éthérène	$C^4H^8 + H^2Cl^2$
Chloréthérase	$C^4H^6Cl^2$
Chlorhydrate de chloréthérase	$C^4H^6Cl^2 + H^2Cl^2$
Chloréthérèse	$C^4H^4Cl^4$
Chlorhydrate de chloréthérèse	$C^4H^4Cl^4 + H^2Cl^2$
Chloréthérise	$C^4H^2Cl^6$
Chlorhydrate de chloréthérise	$C^4H^2Cl^6 + H^2Cl^2$ (47)
Chloréthérose	C^4Cl^8
Chlorure d'éthérose	$C^4Cl^8 + Cl^4$
Chloral	$C^4Cl^6O + H^2O$
Bromal	$C^4Br^6O + H^2O$
Acide chloracétique (alors inconnu)	$C^4H^2Cl^4O + O^2$

Noyau méthylène, C^2H^4

Chloroforme	$C^2Cl^4 + H^2Cl^2$
Bromoforme	$C^2Br^4 + H^2Br^2$
Cyanogène	C^2Az^2
Acide cyanhydrique	$C^2Az^2 + H^2$
Acide cyanique	$C^2Az^2 + O$

Noyau $C^{14}H^{14}$

Essence d'amandes amères	$C^{14}H^{10}O^2 + H^2$
Acide benzoïque	$C^{14}H^{10}O^2 + O$
Hydrobenzamide	$C^{14}H^{10}Az^{4/3} + H^2$ (48)

C'est à dessein que j'ai choisi précisément ces exemples ; ils nous amènent à un point des idées de Laurent que nous n'avons qu'effleuré. Comme il admettait les substitutions de l'azote à

(47) Le principe de la nomenclature appliquée ici provient de Dumas ; Laurent l'a presque toujours employé.

(48) *Ann. de Chim. et Phys.* (2), LXII, 23.

l'hydrogène, nous pouvons demander quel était l'équivalent de l'azote. Faisant dériver le cyanogène du méthylène, nous voyons que Laurent considérait 1 atome d'azote ou 14 parties en poids comme équivalent à 2 atomes ou 2 parties d'hydrogène. Cette hypothèse ne convient pas pour l'hydrobenzamide, que Laurent obtenait en traitant l'essence d'amandes amères par l'ammoniaque. Si le nouveau corps doit avoir le même noyau que celui dont on dérive l'aldéhyde de l'acide benzoïque, c'est $\frac{2}{3}$ d'atome ou 9,33 parties d'azote qui doivent être l'équivalent de 2 parties d'hydrogène. Laurent ne peut sortir de ce dilemme ; c'est Bineau qui a résolu la question (49). Dans un mémoire très développé, datant de 1838, il cherche à déterminer l'équivalent de l'azote. Il explique d'abord que la méthode ordinaire employée pour fixer ce nombre renferme une grande part d'arbitraire, puisqu'on prend généralement la quantité d'un corps qui dans son plus faible degré d'oxydation est uni à 100 parties d'oxygène et qu'on la suppose équivalente à cette quantité d'oxygène, tandis qu'on pourrait avec autant de raison partir d'un autre degré d'oxydation. Il cherche donc d'autres points de repère, et il les trouve principalement dans les composés de l'hydrogène. Il compare l'ammoniaque à l'eau, et demande combien d'atomes d'oxygène sont nécessaires pour oxyder complètement l'hydrogène uni à un atome d'azote. On sait qu'il faut $1 \frac{1}{2}$ atome, et Bineau trouve ainsi que 14 parties d'azote sont équivalentes à 24 parties d'oxygène et à 3 parties d'hydrogène, c'est-à-dire que l'équivalent de l'azote vis-à-vis de 16 d'oxygène est $9,33 = Az\ \frac{2}{3}$; il introduit pour cela le signe N, en faisant remarquer qu'alors l'hydrobenzamide obéit à la loi de Dumas. On comprend que Laurent ait accepté la détermination de Bineau.

La théorie des noyaux ne rencontra d'approbation presque nulle part. Dumas en utilisa beaucoup pour l'établissement de la théorie des types, et bien qu'à ce sujet il cite Laurent, on lui attribue des idées qui ont incontestablement été exprimées pour la première fois par Laurent ; sa grande autorité et la

(49) *Ann. de Chim. et Phys.* (12), LXVII, 225.

haute situation qu'il occupait leur donnèrent du retentissement.

Liebig s'exprima d'une façon très éenergique contre Laurent, et il n'avait pas tout à fait tort dans ses accusations (50). Dans l'application de sa théorie, Laurent s'était permis bien des choses arbitraires que Liebig sut admirablement relever. De plus Liebig attaque des faits découverts par Laurent et dont celui-ci se servait comme soutien de ses idées, et il faut avouer qu'ils ne résistèrent pas toujours à la critique rigoureuse de Liebig.

Bien plus violents encore étaient les assauts que Berzélius dirigeait par erreur contre Dumas. Pour le créateur de la théorie électro-chimique l'idée que le chlore négatif pût se mettre à la place de l'hydrogène positif sans altérer essentiellement le caractère du produit était absolument inadmissible. Il fit tous les efforts imaginables pour mettre d'accord avec sa théorie les produits de substitution, dont le nombre allait toujours croissant ; mais je remettrai à une autre leçon l'exposé complet de ses idées, et je terminerai par une remarque de Gerhardt, qui nous montre le coup d'œil net et intelligent de cet homme encore tout jeune à cette époque.

La formule de Laurent pour l'huile des Hollandais était $C^4H^6Cl^2 + H^2Cl^2$; ce corps traité par le chlore doit se transformer en chlorure de carbone C^4Cl^{12} (53). Selon Gerhardt, cette formule est inadmissible, car elle suppose la décomposition de l'acide chlorhydrique par le chlore avec formation d'acide chlorhydrique.

(50) *Ann. der Chem. u Pharm.*, XXV, 1.

(51) Comp. *Compt.-rend.*, VI, 629, 1838 et BERZÉLIUS, *Jaresbericht*, 1840, XIX, 361.

(52) *Journ. f. prakt. Chem.* XV, 17.

(53) *Phil. Trans.*, 1821, p. 47.

NEUVIEME LEÇON

Etudes de Graham sur l'acide phosphorique. — Théorie des acides polybasiques de Liebig ; idées de Liebig sur les acides en général. — Admission de l'hypothèse de Davy et Dulong. — Découverte de l'acide trichloracétique. — Théorie des types. — Attaque contre la théorie électrochimique. — Répliques de Berzélius. — Les copules.

A la suite de ce que je vous ai dit dans la dernière leçon au sujet des phénomènes de substitution et spécialement des conceptions de Dumas (1) et de Laurent (2), qu'il me soit permis de commencer aujourd'hui par une remarque générale.

Je voudrais vous montrer comment, par suite des phénomènes de substitution, l'idée d'équivalent a reçu une forme mieux définie. En admettant avec Dumas que les quantités qui se remplacent sont équivalentes, ce qui était très bien justifié d'après les idées de Laurent qui permettaient la comparaison entre le produit final et le produit initial, il fallait encore une série d'expériences pour déterminer les équivalents des corps qui se remplacent mutuellement. Un grand nombre de chimistes travaillaient donc dans cette partie ; mais dans les écrits publiés à cette époque il faut faire attention à l'école à laquelle appartenait l'auteur, car c'est alors que l'école de Gmelin, qui écrivait ou voulait écrire en formules d'équivalents, commence à prendre une grande influence. Tandis que les partisans de la théorie des substitutions qui se servaient des équivalents, s'efforçaient, en

(1) *Traité de Chimie*, V, 99.
(2) *Ann. der Chem. u Pharm.*, XII, 187.

dépit de maintes fautes et erreurs, de séparer les idées d'atome et d'équivalent, et de les étudier d'une façon logique, leurs adversaires semblaient faire le contraire. On savait qu'un équivalent d'alumine, Al^2O^3, exige pour la saturation trois fois autant d'acide sulfurique qu'un équivalent de potasse, KO ; on savait aussi qu'un équivalent d'acide phosphorique, P^2O^5, a besoin de trois fois (en réalité deux fois) plus de base pour former un sel neutre qu'un équivalent d'acide chlorhydrique ; et cependant on ne laissait pas d'employer pour ces quantités l'expression d' « équivalents ».

C'est précisément parce que notre chimie actuelle est essentiellement basée sur la distinction de l'atome et de l'équivalent qu'il faut doublement accentuer tout ce qui peut contribuer à établir cette distinction ; aussi voudrais-je vous montrer que vers 1830 à 1840 un nouveau moyen de détermination des équivalents a été fourni par les phénomènes de substitution et qu'il y avait là un progrès sous le rapport de la question qui nous intéresse spécialement aujourd'hui. Mais d'un autre côté, on a montré que les atomes des corps composés ne doivent pas nécessairement être équivalents, on a fait valoir des raisons concluantes pour mettre en évidence les différences que présentent à ce point de vue les corps qui appartiennent à la classe de combinaisons les mieux connues, les acides. Les expériences sur cet objet sont un peu antérieures à l'établissement de la théorie des types de Dumas, qui est le dernier degré de développement des phénomènes de substitution ; c'est pourquoi je crois devoir les traiter en premier lieu. Mais quoique les deux domaines paraissent alors séparés, une influence réciproque n'est pas seulement possible, elle est démontrée ; c'est pourquoi il ne faut pas perdre de vue l'ordre chronologique.

Rarement aussi peu de travaux furent nécessaires pour un aussi grand succès que l'établissement de la théorie des acides polybasiques. Tout aussi élégantes et précises sont les expériences et les idées qui ont ouvert à la science expérimentale un aussi vaste champ d'exploration et offert à la théorie des points d'appui si nouveaux et si solides. Il n'y en a que peu qui ont participé à cette conquête importante de la chimie ; mais c'étaient de braves lutteurs ceux qui nous ont gagné ce pays, dont le terrain s'est montré sûr, en dépit de l'opposition d'une autorité

dont les paroles autrefois scrupuleusement obéies sont maintenant emportées par le vent.

La première impulsion pour changer les idées reçues sur les acides est due à Graham. Son étude de l'acide phosphorique, la façon dont il en présente les résultats sans hypothèses ni opinions préconçues, son expression limpide et précise, tout nous montre que nous avons affaire à un esprit lucide et perspicace. Si l'on considère les idées soulevées immédiatement par cette étude, si l'on examine les progrès intellectuels qui furent réalisés, non exclusivement, sans doute, mais en très grande partie, par le travail de Graham, on avouera que rarement un seul mémoire fut aussi productif.

Par une recherche de Clarke sur l'acide phosphorique (3), on avait appris que ce corps existe sous deux formes isomères qui devaient présenter de grandes diversités dans leurs sels (4). Le phosphate de soude ordinaire précipitait en jaune les sels neutres d'argent, et la solution devenait acide ; le pyrophosphate, au contraire, précipitait du pyrophosphate d'argent blanc, et la neutralité n'était pas altérée. On savait, à la vérité, que l'un des sels de soude cristallise avec plus d'eau que l'autre, mais on la prenait pour de l'eau de cristallisation et on n'y attachait aucune importance, de sorte que l'on considérait les deux acides comme des modifications isomériques (5). Graham a dissipé cette erreur ; il a réussi à porter la clarté dans cette région obscure, parce qu'il ne négligeait plus comme non essentielle à la constitution l'eau contenue dans les acides hydratés, et qu'il a prouvé que cette eau prend le rôle d'une base (6).

Le célèbre chercheur anglais montra en 1833 que l'acide phosphorique ordinaire et tous ses sels peuvent être regardés comme des combinaisons d'un atome d'acide phosphorique, P^2O^5, avec trois atomes de base, qui peuvent être remplacés par de l'eau en tout ou en partie.

Ainsi, selon lui, le phosphate de soude ordinaire (à réaction neutre) est formé de 1 atome d'acide phosphorique uni à 2 ato-

(3) Schweigger, *Journ. Chem. Phys.* LVII, 421.

(4) Voir aussi Stromeyer, Schweigger's *Jahrb. der Chem. u Phys.*, 1830, I, p. 125 ; Schweigger, *Journal*, 1830, LVIII, p. 123.

(5) Comp. Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl, II, 60.

(6) *Phil. Trans.*, 1833, p. 253 ; *Ann. der Chem. u Pharm.*, XII, 1.

mes de soude et à 1 atome d'eau ; si l'on y ajoute du nitrate d'argent, il va se précipiter un sel d'argent avec 3 atomes d'argent, tandis que du nitrate de soude et de l'acide nitrique resteront en dissolution, d'où la réaction acide, déjà observée par Berthollet (7), dans des cas semblables, qui résulte du mélange de deux sels neutres ; cette exception à la loi de Richter est ainsi expliquée ; 2 atomes de soude et 1 atome d'eau sont échangés contre 3 atomes d'argent.

Un autre résultat très important des recherches de Graham a été fourni par l'analyse de l'acide pyrophosphorique et de ses sels. Graham a montré que si l'on chauffe le phosphate de soude ordinaire au-dessus de 350°, l'eau qui y est contenue se dégage et qu'on obtient le pyrophosphate de soude déjà connu, mais que ce sel n'est pas, comme on l'avait cru, isomère du sel primitif, qu'il s'en distingue par 1 atome d'eau en moins, ce qui est d'une importance essentielle pour la nature de l'acide. Aussi le précipité blanc qu'il donne avec les sels d'argent ne contient que 2 atomes d'oxyde d'argent, car c'est une propriété générale de l'acide pyrophosphorique de ne saturer que 2 atomes de base, ce qui le distingue nettement de l'acide phosphorique ordinaire. Dans ce dernier, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est de 3 à 5 ; dans l'autre, il est de 2 à 5.

Graham a trouvé aussi que si l'on chauffe le phosphate acide de soude, qui d'après lui est formé d'un atome d'acide phosphorique, de 1 atome de soude et de 2 atomes d'eau (base), les 2 atomes d'eau se dégagent et qu'il se forme un sel jusque-là inconnu, le *métaphosphate* de soude. L'acide de ce sel est saturé par 1 atome de base et, à l'état libre, il contient 1 atome d'eau. Le composé argentique est encore différent des deux autres ; ici le rapport des quantités d'oxygène dans la base et dans l'acide est de 1 à 5.

Enfin cette étude a démontré que les acides métaphosphorique et pyrophosphorique, ainsi que la plupart de leurs sels, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, ou mieux lorsqu'on les fond avec du carbonate de soude, se transforment en acide phosphorique (ou en phosphate).

Du travail de Graham découlent directement deux propositions théoriques importantes :

(7) *Stat. chim.*, I, 117.

1° Dans les acides sont contenus un certain nombre d'atomes d'eau, par le remplacement desquels se forment les sels ;

2° Les atomes des acides ne sont pas toujours équivalents aux atomes des bases ; chez quelques-uns le rapport est même variable. Ainsi, du même acide phosphorique anhydre, Graham a su préparer trois hydrates qui prennent des quantités de base différentes.

En 1838, Liebig exprima ces conséquences avec une grande clarté et une grande précision (8). Un homme de son talent ne pouvait se contenter de publier des pensées qui n'étaient que la conséquence d'expériences faites par d'autres. Nous devons à Liebig une excellente étude sur une série d'acides organiques, d'où il résulte que l'acide phosphorique, en ce qui concerne la façon de se comporter avec les bases, n'est pas une exception, que d'autres acides aussi jouissent de cette propriété qu'un de leurs atomes puisse saturer plusieurs atomes de base. Alors marchant sur un terrain assez vaste, il put introduire l'idée des acides polybasiques.

Les recherches expérimentales de Liebig s'étendent sur les acides fulminique, cyanurique, méconique. coménique, tartrique, malique, citrique, etc. Pour tous ces composés il trouve dans les sels des rapports analogues à ceux des phosphates. Il cherche particulièrement à mettre en parallèle avec les acides phosphoriques les trois acides cyaniques, savoir l'acide cyanique, l'acide fulminique (9) et l'acide cyanurique. Dans les deux séries, il y a selon lui un groupe d'atomes qui a la faculté de saturer tantôt 1, tantôt 2, tantôt 3 atomes de base. Mais tandis que dans l'une le poids atomique ne change pas, il augmente dans l'autre dans le même rapport que la capacité de saturation, de sorte que les sels résultants sont polymères entre eux. Dans ce dernier cas le quotient de la quantité d'oxygène de la base à celle de l'acide ne change pas, tandis qu'il n'en est pas de même pour les acides phosphoriques. Liebig écrit :

(8) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVI, 113 ; comp. *Compt.-rend.*, V. 863.

(9) Liebig donne à l'acide fulminique la formule : $2H^2O.Cy^4O^2$ (H=1, C=12, O=16).

$3MO,P^2O^5$	phosphate	$3MO,Cy^6O^3$	cyanurate
$2MO,P^2O^5$	pyrophosphate	$2MO,Cy^4O^2$	fulminate
MO,P^2O^5	métaphosphate	MO,Cy^2O	cyanate

Beaucoup plus importantes sont les discussions qui l'ont amené à proposer une séparation entre les acides qui se comportent comme l'acide phosphorique et les autres acides. La marche de sa pensée est à peu près la suivante :

Chez tous les acides qui partagent avec l'acide phosphorique la propriété caractéristique de pouvoir par un seul atome neutraliser plusieurs atomes de base, les rapports ne sont pas aussi compliqués que chez l'acide phosphorique et il n'est pas aussi facile de prouver qu'ils appartiennent à cette catégorie. Pour l'acide phosphorique, qu'on choisisse l'atome comme on veut, jamais on ne fera en sorte qu'un atome d'acide sature un atome de base (10) dans les trois modifications. Quels sont alors les caractères qui nous permettront de reconnaître si nous avons affaire à un corps de ce groupe ?

Pour décider cette question importante, Liebig s'adresse à l'expérience. Il compare la façon de se comporter de l'acide phosphorique et celle de l'acide sulfurique, composé qu'il n'a *aucune* raison de compter dans la même classe, et il dit (11) :

« Ajoutons au sulfate acide de potasse une autre base non isomorphe de l'alcali et qui forme avec l'acide sulfurique un sel ne contenant pas d'eau d'hydratation saline (Halhydratwasser) (12), de la soude, par exemple, alors le sel acide se partage en deux sels neutres, le sulfate de soude et le sulfate de potasse, qui cristallisent séparément.

Par contre, si au phosphate acide de soude on ajoute une certaine quantité de potasse, il se forme un phosphate de soude et de potasse tout à fait analogue par sa composition au sel acide. Il contient 3 atomes de base, dont 2 sont la soude et la potasse, le troisième un des 2 atomes de l'eau qui y était contenue et dont

(10) Sous le nom d'acide on doit entendre l'anhydride, ici comme dans les développements qui précèdent.

(11) Liebig, *l. c.*, p. 144.

(12) Liebig appelle *Halhydratwasser* l'eau contenue dans des sels qui peut être mise en liberté et remplacée par des quantités équivalentes de sels neutres.

un est remplacé par la potasse, pendant que le second reste dans la composition du nouveau sel.

Cette façon de se comporter sépare les acides phosphorique et arsénique du plus grand nombre des autres acides ; dans leur propriété de se combiner à plusieurs atomes de base réside la faculté de former des sels de la même classe avec différentes bases et différents de ceux qu'on nomme des sels doubles. « *Je considère ce caractère comme décisif pour leur constitution et celle de tous les acides qui forment des combinaisons semblables à celles de l'acide phosphorique* ».

Ainsi il y avait là un critérium pour la séparation de l'acide phosphorique et acides analogues des autres acides, et Liebig l'utilise pour établir que tous les corps qu'il a étudiés appartiennent à cette classe. Les motifs qui le déterminent à ranger l'acide tartrique dans ce groupe sont très intéressants et importants. On écrivait alors ce composé $C^4H^4O^5$, de sorte que son poids atomique ne saturait qu'un atome de base. L'existence du sel de Seignette et du tartrate de potasse et d'ammoniaque, qu'on peut obtenir en neutralisant le tartrate acide de potasse par la soude ou l'ammoniaque, prouve à Liebig que l'acide tartrique a aussi la faculté de saturer 2 atomes de base, ce qui le conduit à doubler son poids atomique, c'est-à-dire à écrire $C^8H^8O^{10}$. L'ingénieux auteur de ce mémoire célèbre a donc très bien compris que les considérations qu'il a données fournissent un nouvel auxiliaire pour la détermination des poids atomiques.

Liebig explique de la façon suivante la séparation des acides en différents groupes (13).

« On pourrait diviser les acides en acides monobasiques, bibasiques et tribasiques. Parmi les acides bibasiques on rangerait ceux dont l'atome s'unit à 2 atomes de base, de telle sorte que ces 2 atomes de base remplacent 2 atomes d'eau de l'acide. La notion du sel basique n'est pas changée. Si 1 atome d'acide s'unit à 2 ou plusieurs atomes de base et qu'il n'y ait que 1 atome d'eau éliminé, moins par conséquent que le nombre des équivalents de base fixés, il s'est formé un sel basique proprement dit (14) ».

(13) Liebig, *l. c.*, 169.

(14) Liebig voit aussi dans la faculté de former des acides pyrogénés un motif de considérer les acides correspondants comme polybasiques (*l. c.*, p. 169).

Ainsi donc ce grand pas était franchi ; préparé par les travaux de Graham, il fut exécuté et justifié par les recherches de Liebig. Pour être tout à fait juste, ce à quoi nous tenons beaucoup, nous devons dire que Liebig a publié son premier mémoire sur ce sujet en collaboration avec Dumas, en 1837 (15) ; ce fut le seul fruit de l'association projetée entre les deux savants.

Dans le même travail où Liebig développe d'une façon explicite la théorie des acides polybasiques, selon laquelle les acides se partageraient en plusieurs classes, il cherche au moyen d'une « hypothèse » à supprimer la séparation qui a existé jusque-là entre les hydracides et les oxacides. Cette « hypothèse » est un retour aux idées de Davy et de Dulong (16).

Une tentative analogue, moins soutenue, il est vrai, avait été faite auparavant par Clark. Celui-ci aurait, selon Griffin (17), exprimé des vues analogues dans ses leçons de 1826. Comme il l'écrivait à Mitscherlich en 1836 (18), il trouve dans l'isomorphisme du sulfate de soude et du permanganate de baryte un motif en faveur de sa manière de voir. On donnait alors à ces composés les formules $NaOSO^3$ et $BaOMn^2O^7$, suivant lesquelles il contenaient des nombres d'atomes différents. Clark propose de doubler le poids atomique du sodium (le prendre ainsi quatre fois plus fort qu'on ne le fait aujourd'hui), et de lui attribuer la valeur que Berzélius avait adoptée en 1819 (19). En outre, il considère les acides comme des combinaisons hydrogénées, dont les sels résultent du remplacement de l'hydrogène par des métaux. C'est pourquoi il écrit l'acide sulfurique H^2SO^4, l'acide permanganique $HMnO^4$; alors le sulfate de soude est NaS^2O^8, le permanganate de baryte $BaMn^2O^8$; c'est ainsi qu'il atteint l'égalité des nombres d'atomes dans les deux combinaisons.

(15) *Compt.-rend.*, V. 863 D'après une lettre de LIEBIG à l'Académie des sciences, en 1838 (*Compt.-rend.*, VI, 823 ; *Ann. der Chem. u Pharm.* XLIV, 57), il semble que la part de DUMAS dans cette recherche ait été très peu importante.

(16) Voir p. 78.

(17) GRIFFIN, *The Radical Theory in Chemistry*, London, 1858.

(18) *Ann. der Chemi. u Pharm.*, XXVII, 160.

(19) Comp. p. 88.

Ce sont d'autres motifs, bien supérieurs en valeur et en nombre, qui ont porté Liebig à reprendre l'hypothèse de Davy et Dulong. Graham avait prouvé que les acides pyrophosphorique et métaphosphorique peuvent demeurer en solution aqueuse sans passer immédiatement à l'état d'acide phosphorique ordinaire (tribasique). Liebig se demande d'après cela si ces acides se distinguent réellement l'un de l'autre par 1 atome d'eau, si c'est l'absorption ou l'émission de l'eau qui produit les variations de la basicité de l'acide phosphorique. Il ne croit pas qu'on puisse trouver des raisons inéluctables pour admettre cette hypothèse, et la supposition inverse, selon laquelle les sels proviendraient du remplacement de l'hydrogène de l'acide (hydrate) par un métal, n'est pas à rejeter d'une façon catégorique. En supposant cette idée exacte, les acides ne contiendraient pas de l'eau toute formée, on ne les considérerait plus comme constitués par l'anhydride et l'eau, de même que les sels ne seraient plus des combinaisons d'un acide (anhydride) et d'une base.

Liebig trouve dans la façon dont l'émétique se comporte à température élevée un appui solide pour l'hypothèse d'après laquelle les métaux seraient contenus comme tels dans les sels. D'après l'analyse, le corps desséché à 100° aurait la formule $C^8H^8KSb^2O^{14}$; on y admettait la présence de 1 atome d'acide tartrique libre, de 1 atome de potasse et de 1 atome d'oxyde d'antimoine, de sorte qu'on écrivait $C^8H^8O^{10} + KO + Sb^2O^3$ (en supposant doublée la formule de l'acide tartrique. Selon Liebig, il perd encore 2 atomes d'eau lorsqu'on le chauffe à 300°, propriété qu'il ne partage avec aucun autre sel du même acide Admettre l'existence de l'eau dans l'acide jusqu'ici considéré comme anhydre paraît impossible à cause des conséquences qu'on en tirerait, et Liebig croit qu' « on ne peut faire autrement que d'attribuer la formation de l'eau à une réduction de l'oxyde d'antimoine. Il s'ensuit que l'existence réelle d'une base à l'état métallique unie à un oxacide, au moins pour certaines combinaisons, ne serait plus une simple présomption (20) ».

Dans une autre occasion, où Liebig discute ces relations, il écrit la formule de l'acide tartrique $C^8H^4O^{12}.H^8$, et celle de l'émétique chauffé à 300°, $C^8H^4O^{12} \left\{ \begin{matrix} K \\ Sb^2 \end{matrix} \right.$, où je dois vous faire

(20) Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVI, 159.

remarquer qu'on admet le remplacement de 3 atomes d'hydrogène par 1 atome d'antimoine (21).

Liebig accorde qu'il est difficile de comprendre comment la potasse serait réduite par l'acide sulfurique, ce que l'on doit admettre cependant si l'on considère le sulfate de potassium comme une combinaison du potassium, mais il montre un cas où une telle hypothèse est de rigueur pour l'explication des faits. La décomposition du sulfocyanure d'argent par l'hydrogène sulfuré avec formation de sulfure d'argent et d'acide libre serait contraire à toutes nos conceptions sur l'affinité, si au sel correspondait la composition $AgS + Cy^2S$, tandis qu'avec la formule $Ag.Cy^2S^2$, la réaction devient normale. De plus l'hypothèse peu satisfaisante à première vue de la réduction des oxydes par les acides rend cependant compte de la façon de se comporter de certains acides, qui vis-à-vis de l'oxyde d'argent, montrent une capacité de saturation plus grande que vis-à-vis de la soude, douée de propriétés basiques plus énergiques.

Enfin Liebig appelle l'attention sur ce point, que par l'adoption de l'hypothèse de Dulong on réunit les hydracides avec les oxacides, ce à quoi on est en quelque sorte obligé par la similitude des réactions. Ainsi la chaux donne toujours la même quantité d'eau, qu'elle soit neutralisée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. L'explication généralement acceptée alors, d'après laquelle l'eau préexiste dans l'acide dans un cas, qu'elle s'y forme dans l'autre cas, ne rend pas compte de l'analogie existante. Il cherche à renverser la barrière, et ses paroles sont assez significatives pour mériter d'être citées (22).

« Pour expliquer un seul et même phénomène nous nous servons de deux sortes de formes ; nous sommes forcés d'attribuer à l'eau les propriétés les plus variées ; nous avons de l'eau basique, de l'eau d'hydratation saline (Halhydratwasser), de l'eau de cristallisation ; nous la voyons entrer dans des combinaisons où elle cesse d'avoir une de ces trois formes, et cela sans aucune autre raison que la barrière que nous avons élevée entre les sels haloïdes et les sels oxygénés ; cette barrière, nous ne la remarquons pas dans les combinaisons elles-mêmes, qui dans toutes leurs relations ont les mêmes propriétés ».

(21) Le mémoire est de Dumas et Liebig, *Compt.-rend.*, V. 863.
(22) *Ann. der Chem. u. Pharm*, XXVI, 179.

Ainsi Liebig revient aux idées de Davy et il expose ainsi sa manière de voir (23) :

« Les acides sont certains composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est remplaçable par un métal.

« Les sels neutres sont des combinaisons de cette classe où l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal. Les corps que nous appelons actuellement des acides anhydres ne prennent leur propriété de s'unir aux oxydes que par addition d'eau, ou bien ce sont des combinaisons qui décomposent les oxydes à haute température.

« Quand on met en présence un acide et un oxyde métallique, dans la plupart des cas l'hydrogène s'élimine à l'état d'eau. Pour la constitution du nouveau composé il est tout à fait indifférent que l'eau se produise d'une façon ou d'une autre ; dans beaucoup de cas elle est formée par la réduction de l'oxyde ; dans d'autres elle peut sans doute prendre naissance aux dépens de l'acide ; nous ne le savons pas.

« Nous savons seulement que sans eau aucun sel ne peut se former à la température ordinaire, et que la constitution des sels est analogue à celle des combinaisons hydrogénées que nous nommons acides. Le principe de la théorie de Davy, qu'il ne faut pas perdre de vue, est donc que la capacité de saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient, ou bien d'une portion de cet hydrogène, de sorte que si nous appelons le radical l'ensemble des autres éléments de l'acide, la composition du radical n'a pas la moindre influence sur cette propriété ».

Ces propositions sont encore reconnues exactes dans ce qu'elles ont d'essentiel ; ajoutées à ce que nous avons dit des acides polybasiques elles forment toujours la base de nos vues sur les acides. Les caractères par lesquels les acides polybasiques se distinguent des acides monobasiques ont été, il est vrai, considérablement augmentés par Gerhardt et Laurent, de sorte que les idées et les définitions ont pris une forme plus solide et plus précise. Plus tard encore, on a appris à séparer la basicité et l'atomicité d'un acide, et l'on a établi des règles permettant de déterminer cette dernière.

Mais ces développement sont venus à une époque assez éloi-

(23) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVI, 181.

gnée de celle que nous considérons ; c'est pourquoi je ne vous en parlerai pas en ce moment.

On comprend que Berzélius n'ait pu partager les idées de Liebig. Les admettre, c'était abandonner la base de ses théories ; le dualisme. Sans doute la nouvelle conception n'était pas purement unitaire ; les acides étaient composés d'un radical et d'hydrogène, les sels d'un radical et d'un métal ; une bipartition existait encore, mais dans un sens que Berzélius ne pouvait accepter. La façon dont Liebig concevait la formation des sels devait surtout le choquer. Ce n'était plus deux combinaisons du premier ordre, l'une électropositive, l'autre électronégative, qui s'unissaient ; la formation d'un sel devait consister dans le remplacement de l'hydrogène.

Nous voyons donc Berzélius protester contre la théorie des hydracides, si je puis désigner par ce mot les idées de Dulong (24) ; mais ses raisons n'étaient plus suffisantes pour empêcher la majorité des chimistes d'accepter les nouvelles théories, c'est pourquoi je ne m'y arrêterai pas, et je reviens aux faits qui devaient amener à une conception unitaire ; je veux dire les phénomènes de substitution, de remplacement de l'hydrogène par des éléments électronégatifs.

A côté de Dumas et Laurent, c'était surtout Regnault et Malaguti qui s'occupaient de semblables recherches. Les résultats obtenus par ceux-ci, les théories de Laurent et les idées de Liebig sur les acides n'avaient pas laissé d'exercer une influence sur Dumas. Une très intéressante découverte qu'il fit en 1839 le détermine à exposer ses vues actuelles sur la substitution, à retirer au moins en partie les propositions qu'il avait formulées antérieurement et à les remplacer par d'autres de plus grande importance. Des règles empiriques de la substitution se développe la théorie des types.

Par l'action du chlore sur l'acide acétique à la lumière solaire, Dumas avait obtenu un corps cristallisé dont la composition s'exprimait par la formule $C^4Cl^6H^2O^4$ (25), et qui pouvait être considéré comme de l'acide acétique $C^4H^8O^4$, dans lequel 6 atomes ou volumes d'hydrogène étaient remplacés par 6 atomes ou

(24) *Jahresbericht*, Jahrgang, 1838, XVIII, 264 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 1.

(25) Dans les mémoires français DUMAS conserve le poids atomique C = 6.

volumes de chlore (26). Ce qui est intéressant et important dans cette réaction, ce sont les propriétés du composé obtenu, que Dumas appelle acide *chloracétique*.

Ce corps était, en effet, un acide de même capacité de saturation que l'acide acétique, de sorte que Dumas avait bien le droit de prétendre que par l'entrée du chlore à la place de l'hydrogène le caractère essentiel de la combinaison n'était pas changé, ou bien, comme il s'exprime, « qu'il y a dans la chimie organique certains *types* qui persistent lorsqu'on introduit à la place de l'hydrogène qu'ils contiennent un égal volume de chlore, de brome ou d'iode ».

Vous voyez comment par la découverte de l'acide chloracétique Dumas fut amené au même point de vue que Laurent avait déjà adopté avant lui, mais qu'il avait jusque-là repoussé comme en dehors des limites de la réalité (27). Du reste ce serait être injuste envers Dumas de dire que sa théorie des types n'est qu'une application, ou peut-être une extension des idées de Laurent. Laurent était un esprit ingénieux et spéculatif, mais qui ne craignait pas de dresser des hypothèses pour lesquelles on était encore dans l'impossibilité de fournir des démonstrations scientifiques, et ceci peut, je crois, s'appliquer à ses idées sur la substitution. C'est au moins l'impression que ses contemporains doivent avoir éprouvée, comme en témoigne une critique faite par Liebig des théories de Laurent (28). Il manquait encore les faits qui établissaient d'une façon précise et concluante l'analogie entre le produit final et la substance primitive : notre science ne peut progresser par les idées seules : là seulement où la pensée est suscitée par l'expérience, est en quelque sorte liée à elle, là seulement il y a progrès. Ce n'était pas le nom et la situation de Dumas qui pouvaient donner de l'écho à des théories qu'on n'aurait pas prises en considération un an avant ; les chimistes de l'époque n'avaient plus cette foi en l'autorité ; entre la théorie des types et celle des noyaux, il y avait la découverte de l'acide chloracétique, et bien qu'on puisse « établir un système avec des mots », en chimie heureusement on attribuera toujours une

(26) *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXII, 101.

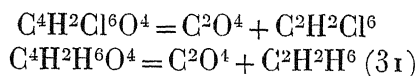
(27) *Compt.-rend.*, VI. 689. DUMAS dit alors de la théorie de LAURENT que c'est une extension de ses idées dont il n'est pas responsable.

(28) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXV, 1.

plus grande valeur à une expérience décisive qu'à des spéculations hasardées.

Il y avait entre l'acide acétique et l'acide trichloracétique une analogie qu'il était impossible de méconnaître, et après que Berzélius, qui avait ses raisons de ne pas admettre la ressemblance, eut fait ressortir la différence et demandé avec une certaine ironie qu'on lui indiquât les relations de parenté des deux corps (29), Dumas montra les réactions qu'ils éprouvent par la potasse et mit en évidence leur parfaite analogie (30).

On a :

$$C^4H^2Cl^6O^4 = C^2O^4 + C^2H^2Cl^6$$
$$C^4H^2H^6O^4 = C^2O^4 + C^2H^2H^6 \text{ (31)}$$

En même temps que le carbonate de potasse il se fait donc dans l'un des cas du gaz des marais, et dans l'autre cas, du chloroforme, deux corps qui présentent entre eux la même différence que les deux acides acétiques, et dont le second, comme Dumas l'a spécialement démontré (32), se forme par action du chlore sur le premier.

La découverte de l'acide trichloracétique a fourni à Dumas la base sur laquelle il a édifié sa théorie des types (33). D'après lui tous les corps qui contiennent le même nombre d'équivalents unis de la même façon et dont les propriétés principales sont *semblables*, appartiennent au même *type chimique*. Ce sont pour la plupart des composés qui peuvent naître l'un de l'autre par des réactions très simples, comme l'acide acétique et l'acide chloracétique ; le chloroforme, le bromoforme et l'iodoforme ; l'éthylène et les produits de substitution chlorés qui en dérivent.

Dumas croit avoir trouvé dans la notion du type la base d'une nouvelle classification qui s'adapte très bien aux faits récemment observés, mais il se sert en même temps du *type moléculaire*,

(29) BERZÉLIUS, *Jahresbericht*, XIX, 367, etc.

(30) *Ann. der Chem. u. Pharm*, XXXIII, 179.

(31) Cette réaction avait déjà été trouvée par PERSOZ (*Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*) comme PELOUZE et MILLON l'ont rappelé (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 182).

(32) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 187 et 275.

(33) *Ibid.*, XXXIII, 259 ; XXXV, 129 et 281 ; XLVI, 66.

que Regnault avait introduit (34) et qu'il nomme aussi *type mécanique*. Par exemple les composés suivants appartiennent à un tel type :

Gaz des marais..................	$C^2H^2H^6$
Ether méthylique	$C^2O^2H^6$
Acide formique	$C^2H^2O^3$
Chloroforme	$C^2H^2Cl^6$
Chlorure de méthyle.	$C^2Cl^2H^6$
Chlorure de carbone.............	$C^2Cl^2H^6$

Ces corps, qu'on peut supposer provenir l'un de l'autre par substitution et *qui peuvent posséder des propriétés très différentes,* sont réunis dans une *famille naturelle.* Cette dernière idée procède d'un point de vue beaucoup plus général que celui d'où Dumas est arrivé à la notion du type chimique ; les corps de cette dernière série ne forment qu'une subdivision de ceux qu'on doit ranger dans le même type mécanique C'est ce que voit très bien Dumas, car il dit (35) : « Chaque fois qu'un corps se modifie sans sortir de son type moléculaire, il se modifie suivant la loi des substitutions. Chaque fois qu'un corps en se modifiant passe dans un autre type moléculaire, la réaction ne suit plus la loi des substitutions. » Et plus loin : « L'alcool, l'acide acétique, l'acide chloracétique appartiennent à la même famille naturelle ; l'acide acétique et l'acide chloracétique, à la même espèce ». D'après cela on peut soutenir qu'au fond type mécanique et noyau reviennent au même ; tous deux embrassent des corps qui proviennent l'un de l'autre par substitution ou qu'on peut supposer provenir l'un de l'autre.

Comme vous l'avez remarqué, Dumas est maintenant arrivé à l'intuition que sa loi des substitutions ne s'applique pas à toutes les réactions, que pour l'hydrogène dégagé il n'y a pas toujours une quantité équivalente d'un autre élément qui est absorbée. Ceci il doit l'accorder d'autant plus qu'il n'admet plus maintenant la présence de l'eau toute formée dans les composés organiques (comme l'alcool, par exemple) (36) ; par suite sa se-

(34) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 45.
(35) *Ibid.*, XXXIII, 279.
(36) *Ibid.*, XXXIII, 261.

conde règle perd toute sa valeur (37). Il est donc forcé de reconnaître, et il le fait expressément, que « le phénomène de la substitution n'est pas général » ; il trouve même là-dedans « un de ses caractères essentiels » (38).

S'il limite de cette façon l'application de la loi des substitutions, il en étend la validité d'un autre côté. Il n'y a pas que l'hydrogène d'une substance organique qui puisse, selon Dumas, être remplacé, mais encore tous les autres éléments qui s'y trouvent ; même avec le carbone on peut observer de véritables substitutions (39), et celles-ci peuvent se faire non seulement par d'autres éléments, mais encore par des groupes composés, comme le cyanogène, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'oxyde azotique, l'acide nitreux, l'amide, etc. L'idée du remplacement du carbone qui paraissait une hypothèse absurde, qui a soulevé les plus vives contradictions, qui a même été ridiculisée en Allemagne (40), était une conséquence des expériences de Walter (41) qui, traitant l'acide camphorique par l'anhydride sulfurique, a obtenu l'acide sulfocamphorique, en même temps qu'un dégagement d'oxyde de carbone ; ce nouvel acide est regardé par Dumas comme de l'acide camphorique dans lequel un atome de carbone est remplacé par le groupe SO^2.

Si l'on prend l'idée de type moléculaire dans sa forme la plus vaste, on peut affirmer que cette idée de Dumas, du remplacement du carbone, fut complètement justifiée par des expériences postérieures. Déjà Wœhler avait indiqué un remplacement du carbone par le silicium (42), et Friedel et Crafts, par des réactions tout à fait analogues à celles qu'on emploie pour transformer un carbure d'hydrogène en l'alcool correspondant, sont passés du silicium-éthyle à l'alcool silicononylique, qu'ils considèrent, ainsi que l'indique le nom, comme un alcool nonylique dans lequel un atome de carbone est remplacé par un atome de silicium (43). Plus récemment on a trouvé des combinaisons

(37) Comp. p. 132.
(38) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 264.
(39) *Ibid.*, XXXIII, 269.
(40) *Ibid.*, XXXIII, 308.
(41) *Ibid.*, XXXVI, 59.
(42) *Ibid.*, CXXVII, 268.
(43) *Compt.-rend.*, LXI, 792 ; aussi *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVIII, 19 ; comp. Friedel et Ladenburg, *Ann. der Chem. u.*

du silicium qui non seulement peuvent être considérées comme analogues à certaines combinaisons du carbone, mais qui se comportent comme celles-ci, par exemple le triéthylsilicol (44). Ce qui paraît encore plus remarquable, c'est la grande ressemblance du thiophène et du benzène, car on peut dériver le premier du second par substitution de S à C^2H^2 (45).

Je remarque encore que l'idée de Dumas du remplacement du carbone était en contradiction avec la théorie du noyau de Laurent et rendait difficile une classification des composés organiques d'après le nombre de leurs atomes de carbone.

Les idées des deux savants se rapprochent l'une de l'autre en ce qui concerne la notion du radical, moins en ce qui concerne la composition de celui-ci. Aussi Dumas proclame maintenant que le radical n'est pas un groupement invariable, mais qu'il a, comme toutes les autres combinaisons, des atomes remplaçables par d'autres atomes. Du reste Gerhardt avait déjà deux ans plus tôt exprimé des vues analogues, et nous aurons dans une autre leçon à donner des détails sur ce point.

La conséquence la plus directe et peut-être la plus importante de la théorie des types était qu'elle exige une *conception unitaire*. La combinaison n'était plus à considérer comme consistant en deux parties, mais elle formait un *tout unitaire* qui se modifie quand un atome se trouve remplacé par un autre. Dumas la compare à un système planétaire : les astres sont ici les atomes, et au lieu de la gravitation c'est l'affinité qui les retient ; les atomes y peuvent être remplacés par d'autres atomes et tant que leur position relative est conservée, le système ne change pas.

D'après la théorie des types, les propriétés d'un composé dépendaient beaucoup plus de la situation des atomes que de leur nature et cette proposition, que Dumas soutient maintenant comme confirmée par l'expérience, le conduit à une attaque contre la théorie électrochimique. Entendez-le lui-même (46) :

« Une des conséquences les plus immédiates de la théorie

Pharm., CXLIII, 118, CXLV, 174 et 179 ; CXLVII, 355 et *Comp. rend.*, LXVI, 816.

(44) Ladenburg, *Ann der Chem u Pharm.*, CLXIV, 300.

(45) Comp V. Meyer, *Ber, chem. Ges.*, XVI, 1465.

(46) *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXIII, 291.

électrochimique, c'est la nécessité de considérer toutes les combinaisons chimiques comme des corps binaires. On doit toujours, dans chacune d'elles, retrouver les deux constituants, que l'on distingue en positif et en négatif. Aucune manière de voir n'était plus propre à arrêter les progrès de la chimie organique ». Et à un autre endroit (47) : « Partout où la théorie des substitutions et des types admet des molécules homogènes où quelques éléments peuvent être remplacés par d'autres sans que l'édifice soit modifié dans sa forme ni dans ses relations extérieures, la théorie électrochimique divise ces mêmes molécules uniquement et simplement, pourrait-on dire, pour y trouver *deux groupes opposés* qu'on suppose s'être unis en vertu de leur activité électrique réciproque ».

Dumas ne nie pas l'influence des forces électriques sur les réactions chimiques ; il se pourrait même que les forces chimiques et les forces électriques fussent identiques ; ce qu'il combat, c'est la théorie de Berzélius, d'après laquelle l'hydrogène doit être toujours positif et le chlore toujours négatif. Dans la formation comme dans la destruction des combinaisons il croit reconnaître l'activité des forces électriques ; mais ce qu'il déclare faux et incompatible avec les phénomènes de substitution c'est l'hypothèse que l'état électrique des atomes est invariable.

Le moment fatal était arrivé : il s'agissait de défendre le dualisme et la théorie électrochimique, qui était d'accord avec lui et qui depuis vingt ans avait régné sans contestation, contre les idées qui s'étaient dressées vis-à-vis de ces théories. Il fallait songer aux voies et moyens de mettre d'accord avec les idées électrochimiques les faits récemment découverts, les phénomènes de substitution.

Avant que l'orage n'éclatât, Berzélius avait vu s'avancer la nuée menaçante et il avait pris ses mesures. Déjà lorsque dans ses premiers mémoires Laurent admettait que l'hydrogène du noyau, du radical fondamental, pouvait être remplacé par le chlore, Berzélius sentant bien le danger qu'une telle opinion pouvait faire courir à ses théories, avait énergiquement repoussé les assertions de Laurent (48). L'entrée d'éléments électronégatifs dans les radicaux apparaissait comme une hypothèse in-

(47) *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXIII, 294.
(48) Berzélius', *Jahresbericht*, XVIII, 358.

soutenable ; Berzélius n'admettait même plus les radicaux oxygénés, dont peu d'années auparavant il avait salué l'apparition avec une si grande satisfaction. D'après lui, cette supposition « est de la même espèce que celle qui voit dans l'acide sulfureux le radical de l'acide sulfurique, dans le peroxyde de manganèse le radical de l'acide manganique. Un oxyde ne peut être un radical. Il est dans le sens de ce mot de représenter le corps qui dans l'oxyde est uni à l'oxygène ».

Berzélius ne connaît plus maintenant que les radicaux qui contiennent du carbone et de l'azote, du carbone et de l'hydrogène ou du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. « Le soufre peut aussi peu entrer dans la composition d'un radical que l'oxygène ». Donc « les radicaux ternaires doivent être considérés comme des combinaisons d'un corps binaire avec un corps simple ou comme des combinaisons de deux corps binaires » (49).

Aux combinaisons découvertes par Liebig et Wœhler on donne maintenant pour base le radical $C^{14}H^{10}$, et ceci est justifié par l'analogie que l'acide benzoïque, le benzoyle et le carbure $C^{14}H^{10}$ présentent avec l'acide manganique, le peroxyde de manganese et le manganèse. On a ·

$C^{14}H^{10}O^3$,	acide benzoïque,	MnO^3,	acide manganique,
$C^{14}H^{10}O^2$,	benzoyle,	MnO^2,	peroxyde de manganèse,
$C^{14}H^{10}$		Mn,	manganèse (50).

Berzélius considère l'oxychlorure de chrome comme semblable au chlorure de benzoyle, et donne à celui-ci la formule adoptée par Rose (51). Il écrit :

$2CrO^3 + CrCl^6$,	Oxychlorure de chrome.
$2C^{14}H^{10}O^2 + C^{14}H^{10}Cl^6$,	Chlorure de benzoyle.

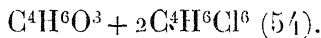
Tout à fait analogue est la formule de l'oxychlorure de carbone, que Dumas considérait comme de l'acide carbonique dans lequel 1 atome d'oxygène est remplacé par 2 atomes de chlore (52), Berzélius écrit $CO^2 + CCl^4$, gaz phosgène.

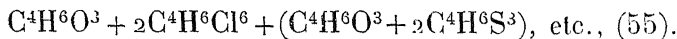
(49) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 13.
(50) Comp. aussi Berzélius, *Lehrb. der Chem.*, 3 Aufl., VI, 205.
(51) Poggendorff, *Ann. Phys. Chem.*, XXVI, 573.
(52) Dumas, *Traité de chimie*, I, 511.

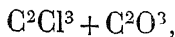
Aux yeux de Berzélius ces formules paraissent d'autant plus justifiées qu'il affirme le dualisme plus que jamais : « Comme les forces qui produisent les combinaisons chimiques n'agissent jamais entre plus de deux corps de tendances électrochimiques opposées, toutes les combinaisons doivent pouvoir être décomposées en deux constituants, dont l'un est électropositif et l'autre électronégatif » (53).

Selon cette manière de voir, tous les corps qui, outre le carbone et l'hydrogène, contiennent encore de l'oxygène, du chlore, du brome, ou du soufre, se décomposent en plusieurs parties, qui paraissent quelquefois choisies d'une façon arbitraire ; souvent aussi, afin de pouvoir effectuer la division en radicaux binaires, on a doublé ou triplé le poids atomique, ce qui donne des formules très compliquées, dont je ne puis citer que quelques exemples :

Chloréther de Malaguti :

$$C^4H^6O^3 + 2C^4H^6Cl^6 \text{ (54).}$$

Chloréther sulfuré de Malaguti :

$$C^4H^6O^3 + 2C^4H^6Cl^6 + (C^4H^6O^3 + 2C^4H^6S^3), \text{ etc., (55).}$$

Très importante, comme nous le verrons encore par la suite, est la conception que Berzélius se fait de l'acide chloracétique ; il le considère comme une combinaison d'acide oxalique et de chlorure de carbone :

$$C^2Cl^3 + C^2O^3,$$

tandis que l'acide acétique reste le trioxyde du radical acétyle C^4H^6 ou C^4H^3. En 1840 encore il combat la similitude des deux combinaisons et il n'est pas ébranlé par la façon semblable dont elles se comportent vis-à-vis de l'hydrate de potasse (56).

Une telle opinion ne pouvait du reste tenir longtemps en présence du nombre toujours croissant des produits de substitu-

(53) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 12.
(54) Berzélius' *Jahresbericht*, XIX, 375.
(55) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 113 ; XXXII, 72.
(56) *Ibid.*, XXXVI, 233.

tion dont beaucoup avaient des analogies évidentes avec la substance mère. En 1842 Melsens réussit à opérer le retour de l'acide chloracétique à l'état d'acide acétique en traitant par l'amalgame de potassium (57) et prouva que le chlore peut être de nouveau remplacé par l'hydrogène, ce qui régénère le corps primitif. Alors Berzélius se vit obligé à une concession ; il dit (58) : « Si nous nous rappelons la décomposition de l'acide acétique par le chlore en acide chlorocarbonoxalique (chloracétique), une idée analogue se présente à l'esprit pour la composition de l'acide acétylique, qui serait un acide oxalique copulé (59), dont la copule est C^2H^3 comme la copule de l'acide chlorocarbonoxalique est C^2Cl^6 ; en conséquence l'action du chlore sur l'acide acétylique doit consister en la transformation de la copule C^2H^3 en C^2Cl^3 ».

Peut-être Berzélius n'a-t-il pas remarqué qu'il a admis ici le principe fondamental de la théorie des substitutions, qu'il combattait avec passion quelques années auparavant. Le chlore pouvait remplacer l'hydrogène de la « la copule », et la constitution du composé n'en était pas essentiellement modifiée. Berzélius écrit :

$C^2O^2 + C^2Cl^3$	acide chloracétique,
$C^2O^2 + C^2H^3$	acide acétique,

Le principe essentiel de la théorie électrochimique n'en est-il pas un peu lésé ? Je le crois. Il faudrait maintenant admettre qu'il y a dans la « copule » des forces différentes des forces électriques ou bien que dans les combinaisons les propriétés électriques des éléments sont changées ; les deux suppositions ne sont guère conformes aux idées premières de Berzélius.

Ainsi la théorie des substitutions était victorieuse. Il est vrai que Berzélius n'a jamais avoué sa défaite, mais dans la réalité il s'est rendu. La théorie électrochimique était maintenant abandonnée ; avant de disparaître, elle a produit les copules ; celles-ci étaient-elles nées viables ? Elles ne le parurent pas d'abord ; on les considérait comme une invention oiseuse d'un esprit fati-

(57) *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), X, 233.

(58) *Lehrb. der Chem.*, 5 Aufl., I, 460 et 702.

(59) Berzélius se sert d'un terme qui a été introduit dans la science par Gerhardt.

gué. Ceci je le concède en partie ; elles avaient cependant une étincelle de vie, sans quoi elles n'eussent pas été susceptibles de développement et il eût été impossible, même à un homme tel que Kolbe, de les élever à la hauteur qu'elles ont atteinte.

Nous en parlerons dans une autre leçon.

DIXIÈME LEÇON

Influence de l'École de Gmelin. — Théorie des résidus. — Combinaisons copulées. — Détermination des équivalents de Gerhardt. — Distinction de l'atome, de la molécule et de l'équivalent par Laurent. — Nouveaux critériums des acides polybasiques. — La molécule des éléments est composée.

La bataille était finie, la victoire décidée La théorie électrochimique établie par Berzélius s'est montrée incapable de rendre compte des réactions variées de la chimie organique et, en particulier, des phénomènes de substitution. Les fondements avaient été secoués par le remplacement de l'hydrogène positif par le chlore négatif, et l'édifice, la théorie électrochimique, s'était écroulé. La Chimie organique avait prouvé que les lois qu'on avait établies sans sa participation ne s'accordaient pas avec ses expériences : on pouvait alors lui demander si elle était capable de fournir quelque chose de positif ; s'il était possible, en partant des faits qu'elle avait créés ou qu'elle devait créer, de trouver des points de vue nouveaux pouvant servir de base à un système chimique.

Pour les composés inorganiques, on maintenait la manière de voir électrochimique et le dualisme. Dans ce but il fallait établir une division tranchée entre eux et les combinaisons organiques, pour conserver là une doctrine qui s'était montrée impuissante ici. Si l'on voulait s'en débarrasser complètement, si la chimie organique voulait recueillir les fruits de sa victoire, elle devait offrir à l'adversaire des bases solides et définies sur lesquelles il puisse se reconstituer. C'est ce qu'elle ne put faire tout d'abord ; jusque-là on s'était bien plus évertué à renverser

le vieux qu'à bâtir le neuf. Sans doute on avait bien essayé à plusieurs reprises de faire rentrer les combinaisons organiques dans une sorte de symbole unitaire ; de là les théories des radicaux, des noyaux, des types, et toutes avaient leurs représentants, mais c'est précisément la variété de ces vues qui montrait leur insuffisance. Nous trouvons un pêle-mêle bariolé ; les partisans des divers systèmes sont en lutte continuelle, et l'on ne conserve pas toujours le ton des convenances.

Il est donc difficile de dire quelles étaient, vers 1840, les idées dominantes ; même les opinions étaient les plus divergentes sur les idées générales de constitution des corps. L'école de Gmelin avait acquis de nombreux partisans, et la théorie atomique lui paraissait trop hypothétique. Nous ne devons donc pas être surpris de voir les chimistes se tourner de plus en plus dans cette direction, de voir l'expression « poids atomique », abandonnée peu à peu et remplacée par « équivalent », et ce mot employé comme chez Wollaston dans le sens de nombre proportionnel (1). Depuis la ruine du système de Berzélius, du seul qui ait embrassé toute la science dans une conception unitaire, depuis qu'ont surgi les hypothèses et les théories les plus diverses qui ne sont capables d'aucune application générale et ne peuvent prétendre à aucune durée, chez beaucoup s'est développée une certaine aversion pour toutes les spéculations, qu'on considérait comme prématurées et préjudiciables à la science ; recueillir simplement les observations paraissait la seule chose opportune. Comme représentant d'une telle tendance Gmelin était l'homme indiqué à un savoir immense il ajoutait une application infatigable, qualités qu'il a utilisées dans son *Traité*. Etre complet et consciencieux dans l'exposé des faits, telle était sa devise, et il y fut fidèle.

Comme pour cette école les formules ne sont qu'une manière abrégée d'écrire la composition des corps, on avait le droit de choisir à volonté les équivalents ou nombres proportionnels parmi les multiples possibles. La simplicité dans les symboles parut être la règle essentielle de la notation (le reste était sans importance). Je ferai remarquer toutefois que l'école de Gmelin accepte les formules de Berzélius pour la plupart des combinaisons, en considérant le double atome comme l'équivalent ; elle

(1) Comp. Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 36.

atteint ce résultat en dédoublant les poids atomiques de l'oxygène, du soufre, du carbone, du sélénium, etc., par rapport à l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore et les métaux (2).

Vous ne devez d'ailleurs pas croire que vers 1840 les poids atomiques de Berzélius cessèrent d'être en usage. Au contraire, vous les trouvez toujours employés par Liebig et par ses nombreux et considérables partisans (3) ; ce n'est guère que dix ans plus tard (après l'apparition du mémoire de Gerhardt) qu'ils se servent aussi des équivalents de Gmelin. Dans une précédente leçon, je vous ai déjà indiqué les raisons qui ont causé cette déchéance de la théorie atomique (4). Quand je vous disais alors qu'aucune des règles physiques qui exprimaient les relations entre le poids atomique et certaines propriétés de la matière n'était susceptible d'aucune application générale, il y avait cependant la loi qui a conduit Dalton à l'établissement de la théorie atomique, la loi des proportions multiples, qui n'a pas encore été attaquée. Les nombreuses combinaisons organiques, dont l'étude était déjà achevée n'avaient fait que la confirmer Sans doute il faut convenir qu'il peut entrer dans ces combinaisons un nombre d'atomes beaucoup plus grand que Dalton et Berzélius ne l'avaient cru possible, et ainsi la loi perd quelque chose de sa netteté, de son tranchant, pour ainsi dire. D'abord on aurait pu poser la question de savoir si la proposition devait s'appeler une loi, puisqu'on ne sait rien du nombre limite des atomes qui peuvent se combiner et qu'une composition en proportions quelconques peut toujours être rapportée à des poids invariables (poids atomiques ou équivalents) en supposant des multiples assez grands. Mais de telles idées ne paraissent pas avoir été très répandues à cette époque (5), et il y avait encore des points d'appui pour ceux qui désiraient conserver la théorie

(2) Voir GMELIN, *Handbuch der theoretischen Chemie*, 1 Aufl., p. 84. GMELIN dédouble alors aussi le poids atomique du phosphore ; il écrit l'acide phosphorique P^2O^5, comme BERZÉLIUS.

(3) Dans les *Ann.* de LIEBIG, le signe pour le double atome n'est pas employé ; on écrit H^2O au lieu de $\text{H\llap{-}}O$, en raison, comme l'a indiqué LIEBIG, du manque des caractères nécessaires.

(4) Voir p. 100.

(5) Comp. BERZÉLIUS dans LIEBIG's *Ann.* XXXI, 17, et DUMAS, *ibid.*, XLIV, 66.

atomique et raisonner sur la constitution des combinaisons. Parmi eux c'est Dumas qui, pendant les dernières années, avait joué le rôle le plus important, par la création de la théorie des types. Dans cette théorie, qui, à la vérité, était empruntée en partie à Laurent, il y avait quelque chose d'utilisable pour une classification des composés organiques ; mais l'avantage n'en fut généralement reconnu qu'après la fusion de cette théorie avec celle des radicaux, c'est-à-dire après qu'on eût introduit les radicaux dans les types. Ceci ne pouvait se faire que par une modification complète de la notion de radical, et maintenant c'est ma tâche de vous exposer comment et par qui ce développement fut provoqué.

Si l'on parcourt les écrits des fondateurs de la théorie des radicaux on est tenté de prétendre que ce sont eux qui ont non seulement établi la notion du radical avec son sens primitif, mais encore qu'ils ont en même temps fait le plus important pour conduire à la signification dernière du mot. Ainsi, par exemple, le passage suivant de Berzélius est remarquable (6) :

« Nous voulons nous représenter comment à l'aide de quelque circonstance nous pourrions voir la position relative des atomes simples dans l'atome composé du sulfate d'oxyde de cuivre. Il est manifeste que, quelle que soit cette position, nous n'y retrouverons ni l'oxyde de cuivre ni l'acide sulfurique, car nous avons un corps unique dont les parties se tiennent. Nous pouvons dans l'atome du sel, nous représenter de diverses façons les éléments répartis en deux groupes : par exemple, 1 atome de sulfure de cuivre et 4 atomes d'oxygène, c'est-à-dire l'oxyde d'un radical composé ; 1 atome de bioxyde de cuivre et 1 atome d'acide sulfureux ; 1 atome de cuivre et 1 atome du groupe halogène SO^4, et enfin 1 atome d'oxyde de cuivre et 1 atome d'acide sulfurique. Aussi longtemps que les atomes simples sont réunis, ces diverses suppositions se valent. Mais s'il s'agit de la façon de se comporter de l'atome composé lorsqu'il est décomposé, soit par l'électricité, soit sous l'influence d'autres corps, par voie humide, alors il n'en est plus de même : l'atome composé n'est jamais scindé suivant les deux premières manières, mais il peut l'être suivant les deux dernières. Suivant $Cu + SO^4$, le cuivre peut être échangé contre un autre

(6) *Jahresbericht*, 1835, XIV, 348.

métal ; mais si le cuivre est enlevé sans être remplacé, comme c'est le cas par l'intervention de l'électricité, ce qui reste de l'atome du sel se décompose en oxygène et acide sulfurique. Si, au contraire, le sel de cuivre est décomposé par une très faible force électrique ou par d'autres oxydes en oxyde de cuivre et acide sulfurique, ceux-ci ne se détruisent pas et on peut les réunir de nouveau et reformer le sel. Ces façons d'être doivent naturellement avoir une cause, et cette cause peut difficilement être autre que ceci : lorsque l'acide sulfurique et l'oxyde de cuivre s'unissent pour former 1 atome de sel, la position relative des atomes dans les groupes binaires ne doit pas être modifiée profondément, puisqu'on peut à volonté séparer ou réunir ces deux groupes. Il suit de là, bien que ce ne soit pas absolument nécessaire, que dans la décomposition suivant d'autres composés binaires des éléments, les atomes doivent éprouver des changements dans leur position relative, ce qui peut ou diminuer ou même supprimer entièrement la faculté de se combiner de nouveau. Le nitrate d'ammoniaque, qui se décompose en acide nitrique, ammoniaque et eau et qui peut se reformer de ces corps, est par la chaleur décomposé en oxyde azoteux et en eau, qui ne peuvent s'unir pour reformer le sel.

La raison de ce fait doit être que dans le dernier mode de décomposition les atomes des éléments ont été transportés dans d'autres positions relatives, qui font obstacle à leur réunion ».

Ce sont des idées claires, simples, exemptes de prévention et telles que nous pouvons les souhaiter Ceci est également vrai des réflexions suivantes de Liebig (7)

« Une théorie est l'explication de faits positifs, qui ne nous permet pas, d'après la façon de se comporter d'un corps dans divers modes de décomposition, de tirer avec une certitude indiscutable *(mit apodiktischer Gewissheit)* des conclusions sur sa constitution, et cela parce que les produits peuvent changer avec les conditions de la décomposition.

« Toute idée sur la constitution d'un corps est vraie pour certains cas, mais inexacte et insuffisante pour d'autres ».

Bien que je convienne que ces propositions de nos deux illustres maîtres contiennent exprimés les principes de la nouvelle

(7) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVI, 176.

théorie des radicaux (8), il serait injuste de les considérer pour cela comme les créateurs des doctrines que nous allons avoir à examiner. Ils ont montré par leurs travaux dans le domaine de la chimie théorique que pour eux le radical est un groupe défini, invariable et qu'ils n'admettaient qu'une seule idée sur la constitution des combinaisons. Je vous rappelle les discussions variées sur les façons de concevoir l'alcool et ses dérivés. Auraient-elles été possibles si les idées que nous venons de citer avaient été les idées dirigeantes et déterminantes de Berzélius, Liebig et Dumas ? Ce n'était certainement pas le cas avant la découverte des phénomènes de substitution. Nous avons déjà examiné chez Berzélius et Dumas l'influence que ces faits ont exercée sur la conception des radicaux. Il nous reste à caractériser leur influence sur les vues de Liebig. Son jugement sur la théorie des noyaux de Laurent ne doit pas ici nous paraître décisif ; la découverte de l'acide chloracétique ne l'avait pas laissé indifférent ; il admet non seulement le remplacement de l'hydrogène par des éléments négatifs, mais il est d'accord avec Dumas sur la façon de comprendre ces faits, comme on le voit par ces quelques lignes (9) :

« On a fait en chimie inorganique la singulière observation que le manganèse de l'acide permanganique peut être remplacé par du chlore sans changer la forme des composés que l'acide permanganique peut former avec les bases. Il ne peut y avoir d'éléments plus dissemblables que le chlore et le manganèse. Ils peuvent se remplacer dans certaines combinaisons sans changer la nature de ces combinaisons. Je ne vois pas pourquoi une telle manière d'être ne se rencontrerait pas pour d'autres corps, par exemple pour le chlore et l'hydrogène, et c'est précisément la conception des phénomènes telle que Dumas la présente qui me paraît devoir donner la clef de la plupart des faits de la chimie organique ».

Sans doute Dumas va trop loin pour lui. Par exemple Liebig ne veut pas admettre le remplacement du carbone, et il imprime

(8) De même GERHARDT commence l'exposé de ses vues théoriques (GERHARDT, *Traité de Chimie*, IV, 561) par l'indication des diverses formules qui sont possibles pour le sulfate de baryte, c'est-à-dire par des considérations analogues à celles de BERZÉLIUS que nous venons de citer.

(9) *Ann. der Chim. u. Pharm.*, XXXI, 119, Anmerkung.

dans ses Annales (10) la fameuse lettre du sieur S. C. H. Windler, qui se moque de Dumas d'une façon acerbe. Quoi qu'il en soit, il semblerait, après cette citation, que Liebig ait par ses vues contribué d'une façon essentielle au développement ultérieur de la théorie des radicaux. Je ne le crois pas et je trouve un appui de mon opinion dans un mémoire du grand chimiste sur la théorie de l'éther, publié en 1839 (11). Par l'admission du radical acétyle, Liebig cherche à résoudre les difficultés de la question de la constitution de l'éther, et il montre par là que pour lui les radicaux conservent leur ancienne signification, ce que fait voir aussi l'ensemble de son livre (12).

A mon avis, ce sont surtout les travaux de Laurent et de Gerhardt qui ont conduit à l'idée actuelle du radical. Laurent, par l'établissement de la théorie des noyaux, a accentué la variabilité des radicaux, ce qui a plus tard été affirmé aussi par Dumas (13). Gerhardt a d'abord montré la possibilité de deux radicaux dans une même combinaison, et par là il a détruit toute croyance à l'existence de groupes séparés. C'est cette partie de l'histoire du développement de la chimie dont nous allons nous occuper.

On ne peut guère méconnaître dans les premières publications de Gerhardt l'influence de son maître génial, Liebig.

(10) *Ann der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 308 [Le mot *Schwindler* signifie farceur ; dans une lettre écrite en français et adressée aux *Annalen*, le pseudo WINDLER annonce qu'il a remplacé dans l'acétate de manganèse, non seulement l'hydrogène, mais encore le métal, l'oxygène et même le carbone par du chlore, et que le produit, uniquement constitué par du chlore, conserve toujours les propriétés de l'acétate de manganèse. Puis il ajoute « Quoique je sache bien que dans l'action décolorante du chlore, il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes qu'on blanchit maintenant en Angleterre d'après la loi des substitutions conservent leur type, je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore atome pour atome est une découverte qui m'appartient ». Puis dans une note · « Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchées dans les hôpitaux et préférées à toutes pour bonnets de nuit, caleçons, etc (Note du Trad)].

(11) *Ann. der Chem. u Pharm.*, XXX, 129 ; voir p. 129.

(12) Voir *Handbuch der Chemie von Justus Liebig*, HEIDELBERG, 1843, particulièrement II, 1, etc.

(13) Comp. p. 120.

Nous savons que celui-ci conteste l'existence de l'eau dans les acides ; Gerhardt, par une très heureuse extension des idées, nie la préexistence de l'eau dans la plupart des combinaisons organiques ; elle est aussi peu probable dans l'alcool que celle de l'ammoniaque dans les substances azotées, qui cependant dégagent ce gaz par l'action des alcalis. Il connaît une classe de corps d'une composition simple et d'une stabilité exceptionnelle, comme l'eau, l'acide carbonique, qui se forment dans presque toute décomposition organique, sans que l'on soit capable de refaire au moyen de ces corps les substances décomposées.

Pour Gerhardt la formation d'un corps aux dépens d'un autre n'est donc pas un motif pour admettre que le premier existe tout formé dans le second ; une substance n'a pas besoin de contenir de l'eau pour en dégager dans certaines réactions. La cause de l'apparition fréquente de l'eau et d'autres combinaisons analogues, c'est leur grande stabilité et la grande affinité des composants l'un pour l'autre. Cette idée précisément était d'une importance essentielle, et c'est elle qui conduisit Gerhardt, en 1839, à la théorie des résidus et des combinaisons copulées (15). Il dit (16) : « Quand deux corps réagissent l'un sur l'autre, l'un perd un élément (hydrogène) qui s'unit à un élément (oxygène) de l'autre corps, pour produire une combinaison stable (eau), tandis que les résidus se combinent ensemble ». Ainsi pour Gerhardt, le nitrobenzène de Mitscherlich (17) peut être considéré comme formé d'un résidu du benzène et d'un résidu de l'acide nitrique ; l'hydrocarbure perd de l'hydrogène, et l'acide nitrique, de l'oxygène. Le sulfobenzide (18) est compris de la même façon ; il contient les résidus $C^{24}H^{10}$ du benzène et SO^2 de l'acide sulfurique (19). Ici cet SO^2 n'est pas identique à l'acide sulfureux, tel que celui-ci se trouve dans le sulfite de plomb, par exemple, mais il est contenu dans cette combinaison sous une forme spéciale, sous la *forme de substitution.*

Quoique cette dernière idée soit très particulière, elle était cependant très propre à chasser la croyance à la préexistence des

(14) *Journal für praktische Chemie,* XV, 37.
(15) *Ann. de Chim et Phys.,* LXXII, 184.
(16) *Compt-rend.,* XX, 1031.
(17) POGGENDORFF, *Ann. der Phys.,* XXX, 625.
(18) Comp. MITSCHERLICHT, POGG, *Ann, der Phys.,* XXXI, 628.
(19) P. at. de DUMAS : $C=6$, $O=16$, $S=32$, etc.

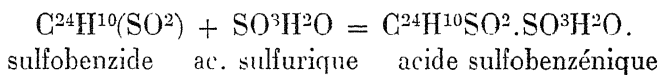
radicaux. Les résidus étaient des êtres imaginaires, d'autant plus loin de la réalité qu'on les considérait comme différents des groupes atomiques de même composition qui existent à l'état libre.

Environ deux ans après (1841), Mitscherlich (20) exprime des idées analogues, qu'il étend d'ailleurs à une bien plus grande classe de corps. Pour lui aussi les combinaisons ne contiennent pas de radicaux tout formés qui dans la décomposition jouent le rôle d'éléments ; il voit dans la production de l'eau la raison du sens de la décomposition observée et non pas dans la constitution des substances employées. Les produits qui prennent naissance dans l'action des acides sur les bases ou les alcools (sels et éthers) sont soumis aussi à cette manière de voir, et l'auteur indique que par absorption d'eau ils se séparent de nouveau en leurs constituants.

L'idée des résidus était très appropriée à l'explication des phénomènes de substitution ; ceux-ci obéissaient, suivant Gerhardt, à la règle suivante (21) . « L'élément éliminé est remplacé par son équivalent d'un autre élément ou bien par le résidu du corps réagissant. L'application de cette règle était d'ailleurs limitée ; car,outre les substitutions, Gerhardt connaît aussi les additions, qui sont de deux sortes. Il y a d'abord celles chez lesquelles la capacité de saturation est changée, parmi lesquelles il compte la formation des sels, puis les juxtapositions pour lesquelles cette capacité n'est pas altérée. Gerhardt tourne son attention surtout vers celles-ci ; il les nomme *corps copulés*. A cette classe appartiennent principalement les substances formées par action de l'acide sulfurique sur les corps organiques, par exemple l'acide sulfobenzénique, découvert par Mitscherlich, et ses sels (22). Cet acide se forme, comme on sait, par action de l'acide sulfurique sur le sulfobenzide.

Selon Gerhardt, ces deux corps se copulent ; la capacité de saturation de l'acide sulfurique, alors regardé encore comme monobasique, se conserve On a ·

$$C^{24}H^{10}(SO^2) + SO^3H^2O = C^{24}H^{10}SO^2.SO^3H^2O.$$

sulfobenzide — ac. sulfurique — acide sulfobenzénique

(20) Poggendorff, *Ann. der Phys.*, LIII, 95.
(21) *Ann. de Chim. et Phys.*, LXXII, 196.
(22) Poggendorff's *Annalen* XXXI, 283 et 634.

L'acide sulfovinique (éthylsulfurique) est considéré comme du sulfate d'éthyle et de l'acide sulfurique copulés et est écrit : $C^8H^{10}(SO^2)O^2.SO^3H^2O$, tandis que l'acide sulfobenzoïque, dont la basicité est égale à la somme des basicités de ses constituants, dans la formation duquel la capacité de saturation est aussi restée invariable, est rangé parmi les acides conjugués, classe de corps que Dumas a distinguée le premier (23). On peut aussi supposer cet acide produit par la copulation d'un acide benzoïque substitué $C^{28}H^{10}(SO^2)H^4$ avec l'acide sulfurique.

La notion des corps copulés, telle qu'elle vient d'être exprimée, est bientôt abandonnée par Gerhardt. Il conserve le nom, mais il donne un autre sens à la chose. C'est à dessein que j'ai donné la conception première, parce que le mot a été employé aussi par Berzélius et par Kolbe, qui lui donnent encore une autre acception. Il m'a paru intéressant, à propos d'un mot employé dans tant de sens si différents, d'en étudier historiquement l'origine.

En 1843, Gerhardt compte parmi les corps copulés toutes les combinaisons organiques qui prennent naissance par l'action des acides sur les alcools, les hydrocarbures, etc., et qui se forment avec élimination d'eau (24). Les copulations n'étaient donc plus des juxtapositions, des réunions de deux combinaisons, mais elles provenaient de la fusion de deux résidus, étaient par conséquent des produits de substitution, ce que du reste Gerhardt n'admet pas. Pour lui elles constituent toujours un groupe particulier et il ne les compare pas aux substances mères, parce qu'elles ont une capacité de saturation différente de celles-ci.

Gerhardt a encore en cela modifié sa manière de voir : « La basicité des corps copulés est égale à la somme des basicités des corps qui se copulent moins un». De cette proposition, qu'il établit en axiome, se déduit le caractère bibasique de l'acide sulfurique, qui, copulé avec des corps comme les alcools, les hydrocarbures, etc., donne des acides monobasiques, tandis que les acides acétique, nitrique, chlorhydrique, etc., ne pos-

(23) Dumas et Piria, *Ann. der Chim. und Pharm.*, XLIV, 66. *Ann. de Chim. et Phys.*, V, 353.

(24) *Compt.-rend.*, 1845, XVII, 312.

sèdent pas cette propriété et sont considérés par Gerhardt comme monobasiques.

En 1845 Gerhardt cherche à démontrer la généralité de la loi de basicité qui vient d'être énoncée (25). Maintenant il appelle copulées toutes les combinaisons qui sont formées par l'union de deux substances avec élimination d'eau et qui en reprenant cette eau se décomposent en leurs constituants ; il range dans cette classe les éthers neutres, les éthers acides, etc., et formule la loi :

$$B=(b+b')-1,$$

équation où B représente la basicité de la combinaison copulée, b et b' les basicités des corps composants. Gerhardt remarque d'une façon expresse que cette équation ne convient que pour la copulation d'un équivalent de chaque corps (26), que dans la copulation de deux équivalents d'un corps avec un équivalent de l'autre, l'équation doit être appliquée deux fois pour trouver la véritable basicité du produit. Ainsi, par exemple, l'acide sulfurique, qui maintenant pour Gerhardt est bibasique, forme avec des substances neutres des acides et des corps neutres. A ces derniers appartient l'éther sulfurique (sulfate d'éthyle) formé de deux équivalents d'alcool et d'un équivalent d'acide. Sa basicité B est donnée par les équations suivantes où B_1 désigne la basicité de l'acide éthylsulfurique :

$$B_1=(2+0)-1=1$$
$$B=(1+0)-1=0$$

En 1848, Strecker a cru exprimer les règles de la basicité sous une forme plus générale en disant (27) : « La basicité de la combinaison copulée est égale à la somme des basicités des composants diminuée de la moitié du nombre des équivalents d'eau éliminés (28), ou encore la basicité est diminuée d'une unité pour deux atomes d'hydrogène perdu » D'ailleurs l'applica-

(25) *Compte-rendu des travaux de chimie* par LAURENT et GERHARDT, 1845, p. 161.

(26) GERHARDT emploie alors l'équivalent dans le sens de GMELIN, de sorte que pour nous il signifie tantôt l'atome, tantôt la molécule.

(27) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 51.

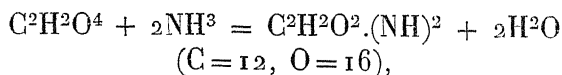
(28) STRECKER fait l'équivalent de l'eau égal à 9, celui de l'hydrogène étant 1.

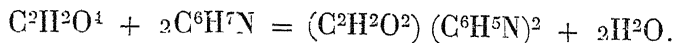
tion de cette règle fournit le même résultat qu'exprime celle de Gerhardt ; elle ne peut être considérée que comme une simplification (non comme une généralisation), car ici une application en une seule fois suffit pour tous les cas.

Bien qu'on eût montré plus tard que, même sous cette forme, la règle de la basicité ne conduit pas toujours à des conculsions exactes (29), bien qu'à une époque plus récente on eût reconnu que la situation execptionnelle donnée à certaines classes de corps par l'idée des combinaisons copulées fût injustifiée (30), on ne peut nier que l'hypothèse de la copule ait joué un rôle important dans l'histoire du développement de la chimie. Ces vues ont conduit à de nouveaux critériums pour distinguer les acides polybasiques, ce qui, à cette époque où on n'en avait que peu, était très utile.

Ce qui fut précieux pour les progrès de la science, c'est cette pensée, qui sert de base à la notion des copulations, que la plupart des combinaisons peuvent être considérées comme formées de résidus d'autres corps, précisément parce qu'elle est contraire à la rigidité et à l'invariabilité des radicaux. Combien fécondes furent ces idées, c'est ce que montre par exemple, la découverte des anilides et des acides aniliques.

Selon Gerhardt, on doit envisager les amides comme des combinaisons des résidus de l'ammoniaque et d'un acide ; ainsi l'oxamide doit se produire suivant l'équation (31) :

$$C^2H^2O^4 + 2NH^3 = C^2H^2O^2.(NH)^2 + 2H^2O$$
$$(C = 12,\ O = 16),$$

c'est-à-dire par le remplacement de 2 atomes d'oxygène par le résidu *imide* NH. Considérant comme possible et cherchant à démontrer par l'expérience un remplacement semblable par le résidu de l'aniline, dont la nature avait été établie par d'importants travaux de Hofmann (32), il arrive à la préparation de l'oxanilide, dont la formation s'exprime par l'équation :

$$C^2H^2O^4 + 2C^6H^7N = (C^2H^2O^2)(C^6H^5N)^2 + 2H^2O.$$

(29) Comp. BEKETOF, *Bull. phys.-math.*, de l'Académie de Saint-Pétersbourg, XII, 369, 1854.

(30) Comp. KÉKULÉ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIV, 130.

(31) *Compt.-rend.*, 1845, XX, 1032.

(32) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 250.

Il mène l'analogie entre l'ammoniaque et l'aniline encore plus loin par la découverte des acides aniliques, qu'il considère comme analogues aux acides aminiques (33). Ainsi il écrit : $SH^2O^3.C^6H^5N$ l'acide sulfanilique, qu'il obtient par action de l'acide sulfurique sur l'oxanilide, et il trouve dans son existence une nouvelle preuve de la nature bibasique de l'acide sulfurique.

Peut-être semblera-t-il surprenant que Gerhardt introduise dans ces combinaisons les résidus NH et C^6H^5N, au lieu de NH^2 et C^6H^6N. Il peut avoir en cela été influencé par Laurent, qui déjà quelques années auparavant avait tenté de remplacer l'amide par l'imide (34). Gerhardt pouvait se ranger à cette conception sans grandes conséquences : ses formules ne devaient pas exprimer la position des atomes mais n'être que des équations abrégées ; elles ne devaient pas représenter ce que sont les combinaisons, mais ce qu'elles étaient ou ce qu'elles deviennent (35); elles devaient figurer les modes de formation et de décomposition des corps. Il a d'abord avancé que des produits de la décomposition on ne pouvait juger de la position des atomes, parce que ceux-ci sont mis en mouvement par la réaction. Selon lui, plusieurs formules sont possibles pour un même corps ; on pourrait y admettre plusieurs résidus (radicaux), suivant les décompositions que l'on cherche à réaliser ; cette manière de voir mettait fin à la lutte qui avait été si vive et si longue au sujet de la nature des radicaux. Plus tard Gerhardt en vient à l'usage des formules empiriques recommandées par Liebig (37), à cause des divergences d'opinion de plus en plus grandes sur la constitution rationnelle. En 1851, il introduit en commun avec Chancel les *formules synoptiques,* qui n'ont jamais été reconnues d'une façon générale, car elles sont incommodes et peu intelligibles ; si la forme en était neuve, l'idée en était vieille ; cette écriture ne devait aussi que figurer la formation et la décomposition des substances : c'étaient des équations abrégées.

(33) *Journ. de Pharm.*, (3) IX, 401, et X, 5 ; comp. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LX, 308.

(34) *Compt.-rend.*, I, 39.

(35) Gerhardt, *Introduction à l'étude de la chimie,* 1848.

(36) Comp. Baudrimont, *Compt.-rend.,* 1845.

(37) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 36.

(38) *Journ. für praktische Chemie,* LIII, 257.

Le grand avantage de cette manière de voir réside dans la possibilité d'établir pour un corps plusieurs formules rationnelles, grâce auxquelles apparaissaient de nouvelles analogies et de nouvelles différences (39), ce qui fut le motif de très nombreuses recherches.

D'une importance peut-être encore plus grande fut l'activité de Gerhardt dans une autre question, l'établissement des poids atomiques et des poids moléculaires. Si la première impulsion pour la révision de ces nombres si importants provient de lui seul, il fut cependant influencé dans son travail par Laurent, avec lequel il était alors en relation intime ; on pourrait presque dire que ce dernier exprimait d'abord clairement (40) ce que Gerhardt voulait Du reste il est très difficile de faire la part de services de chacun ; ils ont publié beaucoup en commun et vraisemblablement ils ont parlé ensemble de toutes les questions qu'ils ont étudiées ; je vous prie donc de ne pas prendre sous ce rapport mes indications trop à la lettre.

Le premier mémoire de Gerhardt sur le sujet indiqué est de 1842 (41). Là il se sert souvent de l'expression « équivalent » dans un sens que nous n'admettons plus aujourd'hui et qui avait été introduit dans la chimie par Wollaston et par Gmelin. C'est pour Gerhardt un mot dont il ne cherche pas la signification dans l'étymologie ; autrement comment pourrait-il appeler H^2SO^4 et HCl un équivalent, précisément quand il veut prouver que l'acide sulfurique est bibasique et ne peut équivaloir à l'acide chlorhydrique ? Ce que Gerhardt veut déterminer, ce sont les grandeurs atomiques et moléculaires que, provisoirement au moins, il ne sait pas encore distinguer, et pour lesquelles il emploie le mot « équivalent », tandis qu'en même temps il appelle « poids atomiques » les nombres qu'il critique.

Les équivalents de Gerhardt ne sont pas des grandeurs équivalentes, mais seulement comparables, au sujet desquelles on

(39) Remarquons en passant que quelques années plus tard GERHARDT remplace de nouveau l'imide NH par l'amide NH^2, après que LAURENT, dès 1844 (*Journ. f. prakt. Chem*, XXXVI, 13) eût adopté la conception due à HOFMANN de l'aniline comme phénamide et eût essayé de la démontrer.

(40) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XVIII, 266, 1846.

(41) *Journ. für prakt. Chem.*, XXVII, 439 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), VII, 129 ; VIII, 238.

examine les points de vue les plus variés auxquels il convient de se placer pour la détermination des atomes, des molécules et des équivalents.

Quelqu'un qui n'est pas prévenu trouvera certainement surprenant et singulier que les nombres proposés par Gerhardt pour les « équivalents » des corps simples, à l'exception des métaux, concordent presque complètement avec les poids atomiques donnés par Berzélius en 1826 ; il est remarquable aussi que Gerhardt ne mentionne pas Berzélius, et il est évident qu'il ne savait pas qu'il adoptait en grande partie les mêmes nombres ; de même le savant suédois paraît ne pas avoir observé cette concordance, car il attaque vivement le mémoire de Gerhardt (42). Mais ce que je trouve en cela de plus curieux, c'est qu'au temps où Gerhardt proposait ses nombres, des chimistes éminents (je n'indique que Liebig et ses disciples) (43) employaient pour les éléments les plus importants comme le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, le chlore, etc., précisément les mêmes rapports des poids atomiques que Gerhardt recommandait comme nouveaux, et que quelques années après, les équivalents de Gmelin, contre lesquels le mémoire était dirigé, sont employés presque partout.

Du reste la valeur du mémoire de Gerhardt est bien moins dans ce qu'il propose pour les équivalents des éléments que dans ses idées sur les « équivalents » des combinaisons. En étudiant les décompositions des substances organiques et les exprimant par des équations, il arrive à cette proposition que les quantités d'acide carbonique, d'eau et d'ammoniaque qui entrent dans ces équations sont toujours exprimées par des multiples de C^2O^4, H^2O^2 et NH^3 (44). Ces quantités doivent par conséquent représenter un même nombre d'équivalents, tandis qu'à cette époque on admettait que les équivalents de l'acide carbonique et de l'eau n'étaient que la moitié de ces quantités.

Par des considérations tout à fait semblables il établit pour les équivalents de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux

(42) Berzélius, *Jahresbericht*, XXIII, 319

(43) Liebig fait remarquer (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI,36) qu'on ne réussira jamais à déterminer les véritables poids atomiques et qu'il vaut mieux se servir des équivalents.

(44) $C=6$, $O=8$, $N=14$, $H=1$.

C^2O^2 et S^2O^4, et il ajoute à l'appui de son hypothèse que ce sont précisément ces quantités qui à l'état de vapeur occupent des volumes égaux.

Ainsi il peut donc soutenir que les équivalents du carbone, de l'oxygène et du soufre ne sont pas, comme l'admettait l'école de Gmelin, 6, 8 et 16, mais doivent être deux fois plus grands, c'est-à-dire 12, 16, et 32 ; en même temps il prouve par beaucoup d'exemples qu'il n'y a aucune formule en équivalents, formée suivant les principes qu'il a établis, qui contienne des quantités des éléments en question plus petites que celles qu'il a indiquées ; par conséquent c'est toujours en nombres pairs que les atomes de carbone, d'oxygène et de soufre entrent dans les combinaisons, si on prend pour ces atomes les équivalents de Gmelin.

En conséquence, Gerhardt double les équivalents du carbone, de l'oxygène, du soufre, etc., par rapport à ceux de l'hydrogène, du chlore, de l'azote etc. ; c'est ainsi qu'il obtient les nombres de Berzélius. Il se distingue essentiellement des partisans du chimiste suédois par les formules qu'il propose pour les composés organiques. D'après lui on a doublé celles-ci par rapport à beaucoup de corps inorganiques ; c'est pourquoi il les dédouble ; elles sont, comme il dit, rapportées à $H=2$ ou $O=200$, tandis que dans la plupart des combinaisons inorganiques on a pris comme termes de comparaison $H=1$ ou $O=100$, et par suite les substances composées se sont trouvées partagées en deux catégories dont les unes, comme l'eau, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique occupent deux volumes ($H=1=1$ vol.), tandis que les autres, telles que l'alcool, l'éthylène, le chlorure d'éthyle, etc., c'est-à-dire toutes les combinaisons appelées alors organiques (dont les densités de vapeur, il est vrai, n'étaient pas toujours connues) correspondent à un volume double.

Vous me permettrez d'arrêter ici l'exposition des idées de Gerhardt pour jeter un regard en arrière et rechercher les motifs qui ont engagé les chimistes à prendre pour les substances organiques des formules correspondant à quatre volumes, ce qui est d'autant plus surprenant que Berzélius, aussi bien que Dumas, croyait, au moins au commencement, devoir déterminer les poids atomiques des combinaisons de façon qu'ils représentent des volumes de vapeur égaux.

A cette époque on ne connaissait que relativement peu de densités de vapeur, et dans beaucoup de cas on pèchait contre la règle sans s en apercevoir. Une autre cause essentielle était l'hypothèse généralement admise que l'acide était le corps qui dans un sel est combiné à la base, ou bien, pour s'exprimer autrement, que les anhydrides les plus hypothétiques (au lieu des hydrates) étaient considérés comme des acides. Ainsi l'analyse de l'acétate de potasse donnait comme formule la plus simple, en prenant les poids atomiques de Berzélius, $K.C^4H^6O^4$, d'où, en enlevant l'alcali, il restait pour l'atome d'acide acétique $C^4H^6O^3$, qui n'est plus susceptible d'une division. Ceux qui considéraient l'atome et l'équivalent comme identiques devaient trouver une confirmation de l'exactitude de la formule dans le fait que cette quantité d'acide acétique est neutralisée par un équivalent de potasse KO ($K = 78$) ; ainsi nécessairement les formules de tous les acides monobasiques furent doublées. L'édification de la théorie des acides polybasiques a engagé Liebig à doubler les formules de plusieurs acides bibasiques, comme par exemple, de l'acide tartrique (voir p. 149). Ceci eut sa répercussion sur les grandeurs atomiques des corps neutres, tels que l'alcool, les éthers composés, etc. : on avait donné au premier la formule C^2H^6O correspondant à deux volumes, et pour atteindre ce résultat Berzélius avait pris dans l'alcool un autre radical que dans l'éther (45). Mais Liebig, pour qui l'alcool était l'hydrate de l'éther, donnait pour base à chacun le groupe éthyle C^4H^{10}, (46), et c'est alors seulement qu'apparaissaient les proches relations chimiques entre l'alcool et l'acide acétique ; logiquement on écrivit l'éthylène C^4H^8 et le chlorure d'éthyle $C^4H^{10}Cl^2$, c'est-à-dire que toutes les combinaisons de la série de l'éthylène furent censées contenir quatre atomes de carbone. C'est pour des raisons analogues qu'on doubla les autres formules.

Gerhardt, comme nous l'avons dit, veut les dédoubler ; outre les relations volumétriques, d'autres considérations l'ont engagé à le faire. Selon lui les oxydes métalliques salifiables ne sont pas comme pour Berzélius formés d'un atome de métal et d'un atome d'oxygène ; mais ils sont comparables à l'eau, qu'il écrit à pré-

(45) Comp. p. 124.
(46) Comp. p. 126.

sent H^2O, et contiennent 2 atomes de métal (47), tandis que dans les oxydes hydratés 1 atome de métal et 1 atome d'hydrogène sont unis à 1 atome d'oxygène (48). Il est donc obligé de dédoubler les poids atomiques des métaux ; il écrit K̶=39, Na=23, Ca=20, etc., et il appelle équivalent la quantité d'un acide monobasique qui fournit un sel neutre quand on remplace une partie d'hydrogène par 39 parties de potassium, tandis qu'il prend les équivalents des acides bibasiques deux fois plus grands (49). La formule de l'acide acétique devient ainsi $C^2H^4O^2$, tandis que celle de l'acide oxalique reste $C^2H^2O^4$.

Que Gerhardt, malgré ces réflexions excellentes et approfondies, qui sont en majeure partie adoptées aujourd'hui, ne se soit pas placé au point de vue que nous prenons actuellement, c'est ce que montre un passage de son mémoire (50), où il croit devoir indiquer qu'avec les nombres qu'il propose les théories des atomes, des volumes et des équivalents se confondent ; à notre avis cela est impossible. C'est Laurent qui a le premier, en 1846, séparé ces diverses notions les unes des autres (51) et a ainsi rendu acceptables les chiffres de Gerhardt ; il a montré que ces valeurs ne sont pas du tout équivalentes et ne méritent pas ce nom. Elles expriment, comme il le fait ressortir, les quantités qui entrent en réaction et représentent par conséquent les poids moléculaires.

Bien que tout l'effort de Gerhardt ait tendu dans ses déterminations d'équivalents à n'utiliser que des grandeurs comparables, c'est Laurent qui a exprimé le premier cette idée et la posée en principe. Selon lui, il faut toujours partir d'un « terme de comparaison » et lui rapporter les formules. Comme il sait clairement que des quantités contenues dans des volumes égaux ne produisent pas toujours des effets chimiques de même grandeur, il se demande si l'on doit comparer les corps dans leur forme gazeuse d'après le volume qu'ils occupent ou bien d'après leurs équivalents. Il rejette cette dernière alternative à cause de la difficulté qu'entraîne une détermination d'équivalents chez des

(47) Comp. aussi GRIFFIN, *Chemical Recreations.*
(48) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XVIII, 266.
(49) *Ibid.* (3), VII, 129.
(50) *Ibid.*, (3), VII, 140.
(51) *Ibid.* (3), XVIII, 266.

substances non analogues, et il se décide pour la première, c'est-à dire qu'il choisit les formules, les molécules des corps, de telle sorte qu'à l'état de vapeur elles représentent deux volumes (H = 1 = 1 vol.). En cela il est, à la vérité, obligé d'admettre certaines exceptions sur lesquelles il appelle l'attention. Ainsi on savait par Bineau (52) que les formules NH^4Cl du sel ammoniac et H^2SO^4 de l'acide sulfurique correspondent à quatre volumes, lesquelles quantités sont malgré cela considérées par Laurent comme exprimant les poids moléculaires. Il y avait là des raisons déterminées qui semblaient rendre ces exceptions nécessaires.

L'isomorphisme du sel ammoniac et du chlorure de potassium excluait la formule $N^{\frac{1}{2}}H^2Cl^{\frac{1}{2}}$ (qu'on ne pourrait tolérer qu'en dédoublant les poids atomiques de N et de Cl) ; la nature bibasique de l'acide sulfurique, que Laurent considérait comme démontrée, exigeait un poids moléculaire en contradiction avec l'hypothèse d'Avogadro. Bien que celle-ci fût le principal critérium dans l'établissement des formules, les résultats fournis n'en étaient pas moins contrôlés par les réactions chimiques, les propriétés physiques, comme les chaleurs spécifiques, les volumes spécifiques, la forme cristalline, etc. Plus tard on utilisa pour ces déterminations la loi de la parité du nombre des atomes, qui avait déjà été indiquée par Gerhardt, en 1843, pour des cas spéciaux (54). Laurent l'exprime en disant que dans toutes les combinaisons la somme des atomes d'hydrogène, de chlore, de brome, d'azote, etc., doit être un nombre pair. Cette loi devient importante en ce sens que Laurent s'en sert pour démontrer que les molécules de ces éléments nommés par lui *dyadides* (55) sont formées de 2 atomes.

Les idées de Gerhardt furent considérablement éclaircies par Laurent, qui les rendit plus accessibles et plus compréhensibles en donnant aux paroles dont il se servait un sens précis bien fixé par des définitions. Il y avait en cela un progrès important, car la distinction entre l'atome, la molécule et l'équivalent s'y trou-

(52) *Ann. de Chim. et Phys.* (2) LXVIII, 416.

(53) Comp. *ibid.* (3), XVIII, 289.

(54) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), VII, 129.

(55) *Ibid.*, (3), XVIII, 266 ; comp. aussi LAURENT, *Méthode de Chimie*, p. 77.

vait établie, ce qui permit de prendre de nouveau comme base d'un système la loi d'Avogadro, trente-cinq ans après qu'elle a été formulée. Pour Laurent, la molécule est la plus petite quantité d'une substance qui est nécessaire pour réaliser une combinaison et qui à l'état de vapeur occupe toujours (ou à peu d'exceptions près) le double du volume d'un atome d'hydrogène. L'atome est la plus petite quantié d'un élément qui entre dans des corps composés, tandis que les équivalents indiquent des quantités de substances analogues qui ont la même valeur chimique (56).

Je vais tâcher de vous faire saisir l'importance de ces définitions pour la chimie, en vous indiquant quelques-unes des conclusions qu'on a pu en tirer, étant données les connaissances expérimentales de cette époque.

L'étude logique de la notion de l'équivalent a déterminé Laurent et Gerhardt (57) à admettre pour certains métaux plusieurs équivalents : « L'idée de l'équivalent renferme en soi celle de fonction analogue ; on sait qu'un seul et même élément peut jouer le rôle de deux ou plusieurs autres, c'est pourquoi il doit arriver qu'à ces diverses fonctions correspondent aussi des poids différents. D'un autre côté, on voit différents poids d'un même métal, par exemple de fer, de cuivre, de mercure, etc., remplacer l'hydrogène des acides et former des sels qui ont le même métal mais possèdent des propriétés différentes. Ces métaux ont donc alors des équivalents différents ».

Cette idée n'était pas nouvelle (58) ; mais comme on n'avait jamais employé de véritables formules d'équivalents, elle n'avait eu aucune conséquence importante. Maintenant que Laurent et Gerhardt avaient introduit ce mode de notation, elle acquiert une certaine valeur. Ainsi, par exemple, les deux réformateurs de la chimie y cherchent des analogies qui étaient restées cachées jusque-là . les formules des sesquioxydes peuvent être prises semblables à celles des bases normales et ainsi apporter dans la manière d'envisager les sels une unité auparavant impossible. On sait que pour la même quantité de soufre le sulfate neutre

(56) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XVIII, 296, et aussi *Comptes-rendus des travaux chimiques par* LAURENT et GERHARDT, 1849, p. 257.

(57) *Comptes-rendus des trav. chim.*, 1849, p. 1, etc.

(58) Voir p. 97.

d'oxyde ferreux contient $1 \frac{1}{2}$ fois autant de fer que le sulfate neutre d'oxyde ferrique; nous pouvons dire que 28 parties de fer dans le sel ferreux tiennent la place de 1 partie d'hydrogène, tandis que dans le sel ferrique cette même quantité d'hydrogène est remplacée par 18 2/3 parties de fer. Ces deux quantités de fer sont donc équivalentes à 1 d'hydrogène. Désignons, avec Laurent et Gerhardt, par *ferrosum* (Fe = 28) l'équivalent du fer dans les sels ferreux, par *ferricum* (fe = 2/3. 28) l'équivalent dans les sels ferriques, les formules du sulfate ferreux, $(Fe^2)SO^4$, et du sulfate ferrique, $(fe^2)SO^4$, deviennent comparables entre elles. La même chose a lieu pour d'autres métaux, comme le cuivre, le mercure, l'étain, etc., pour lesquels on doit admettre des équivalents différents suivant qu'on a un sel d'oxydule ou un sel d'oxyde, l'un de ces équivalents étant double de l'autre (59).

On obtient une analogie complète dans la notation des sels si l'on emploie aussi pour les acides des formules en équivalents. On a, par exemple :

Sulfate ferreux,	Chlorure cuivrique,	Chlorure mercureux
$SO^4(Fe^2)$	$Cl^2(Cu^2)$	$Cl^2(hg^2)$

Avec ce mode de notation les différences entre les acides monobasiques et polybasiques disparaissent, et c'est certainement un avantage des formules moléculaires de faire ressortir ces intéressantes particularités. Laurent et Gerhardt l'ont bien reconnu, et c'est surtout ce dernier qui a tenté avec grand succès de distinguer ces classes de corps par la découverte de nouveaux critériums (60).

La formation de sels doubles avec des bases non isomorphes ne parut pas suffisante à Gerhardt pour fixer la basicité des acides ; il fait remarquer que les acides bibasiques (ou polybasiques) peuvent former deux (ou plusieurs) éthers, dont un (ou plusieurs) est acide et un autre neutre. La molécule de ce dernier, si on la prend correspondant à deux volumes, contient avec les acides monobasiques une fois le résidu de l'alcool ; avec les acides bibasiques (polybasiques) elle contient deux (plu-

(59) Les idées de LAURENT sur l'existence de plusieurs équivalents d'un même élément se trouvent dans sa *Méthode de chimie*, p. 127.

(60) LAURENT et GERHARDT, *Comptes-rendus mensuels des travaux chimiques*, 1851, p. 129 ; *Journ. f. prakt. Chem.* LIII, 460.

sieurs) fois ce résidu. Les amides et les anilides, récemment découverts (61), fournissent aussi des indications. Tandis que les acides monobasiques ne produisent qu'un amide, un nitrile et un anilide, les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques peuvent par perte d'eau donner un acide amide ou un imide, et eux seuls sont capables de fournir des acides aniliques.

Quelques années auparavant, Laurent avait déjà indiqué une autre différence entre ces corps (62). Selon lui il n'y a que la formule des acides bibasiques ou polybasiques qui permette de supposer l'existence de l'eau toute formée dans l'acide, tandis que dans une molécule d'un acide monobasique il peut n'y avoir que les éléments d'une demi-molécule d'eau ; d'après cela, les acides monobasiques seraient incapables de former des anhydrides. Pour l'acide nitrique, on a $HNO^3 = (H^2O)\frac{1}{2} + (N^2O^5)\frac{1}{2}$, tandis que pour l'acide sulfurique, $H^2SO^4 = H^2O + SO^3$.

L'anhydride de l'acide hypochloreux, déjà connu à cette époque, est pour Laurent ClHO, c'est-à-dire de l'eau dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome de chlore (63).

Très intéressantes aussi étaient les idées de Laurent sur les molécules des éléments. C'était une conséquence de l'hypothèse d'Avogadro, qu'il adopte pleinement (64), de considérer les molécules des corps simples comme formées d'au moins 2 atomes. Laurent cherche à appuyer cette manière de voir sur des raisons d'ordre chimique : selon lui, les corps qu'il appelle les « dyadides », comme l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, ne se présentent jamais qu'en nombre pair d'atomes ; si cette règle s'applique aux molécules des éléments, elle rend impossible l'existence d'atomes séparés libres.

Laurent rappelle aussi les effets connus de l'*état naissant*, et il

(61) Comp. p. 174.

(62) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XVIII, 266.

(63) On a considéré ces idées comme réfutées par la découverte de l'anhydride acétique et autres par GERHARDT ; en principe elles ne le sont pas. C'est par une extension de l'idée d'anhydride qu'on a appliqué ce mot aux corps découverts par GERHARDT. Entre $C^2H^4O^2$ et $C^4H^6O^3$, d'une part, et $C^4H^6O^4$ et $C^4H^4O^3$, d'autre part, la relation n'est pas tout à fait la même.

(64) A la vérité, il semble ignorer qu'AVOGADRO avait exprimé cette hypothèse !

les explique en admettant qu'au moment où les éléments se dégagent de leurs combinaisons, leurs atomes sont isolés et libres, ce qui fait qu'ils s'unissent à d'autres atomes bien plus facilement que s'ils étaient réunis en groupes ou en molécules qui devraient d'abord se décomposer pour que les réactions aient lieu.

Laurent et Gerhardt n'ont eu d'abord avec leurs réformes catégoriques que peu de succès ; il semble, au contraire, que l'idée d'équivalent, dans sa forme primitive et peu sûre ait eu alors plus de partisans qu'autrefois, que la loi des volumes de Gay-Lussac ait paru aux chimistes moins que jamais capable de servir de base à un système ; c'est pourquoi en général on ne montrait pas la moindre disposition à admettre la divisibilité des molécules des éléments. Il est vrai que les raisons péremptoires et surtout d'ordre chimique faisaient encore défaut. Laurent et Gerhardt avaient eu une très heureuse idée en exprimant que les formules des corps devaient représenter des quantités comparables ; ce qui manquait c'était l'échelle de mesure. La densité des gaz n'était bien connue que dans relativement peu de cas, de sorte que les grandeurs moléculaires qu'on en déduisait étaient inutilisables, car elles étaient ou paraissaient être en contradiction avec les propriétés chimiques. On n'avait pas encore la série de faits qui ont confirmé ces idées et leur ont attiré une adhésion générale. C'est à Williamson que nous devons la connaissance de ces faits ; ce savant nous a appris le moyen de déterminer la molécule par les voies de la chimie et s'est ainsi acquis vis-à-vis de notre science un mérite que nous ne pouvons trop louer. Ce n'est pas lui qui a suscité la réforme de la chimie, mais ses recherches l'ont rendue possible et nécessaire.

ONZIEME LEÇON

Raisons d'admettre la divisibilité des molécules élémentaires. — Détermination des grandeurs moléculaires par des réactions chimiques ; Williamson. — Théorie de la formation des éthers. — Fusion de la théorie des radicaux et de celle des types de Dumas. — Ammoniaques substituées. — Radicaux polyatomiques. — Théorie des types et classification de Gerhardt.

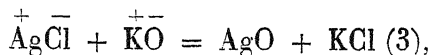
On entend souvent soutenir que notre science ne devrait se développer que par ses seules forces, que l'influence des autres disciplines lui est nuisible du moment qu'elle s'exerce dans une direction autre que celle vers laquelle les faits chimiques semblent la conduire. Je comprends très bien que, pour obtenir une meilleure concordance avec les lois physiques, on n'aille pas choisir une théorie chimique en contradiction avec des faits certains; je le comprends surtout au point de vue didactique, mais que, dès que les faits chimiques le permettent, on modifie les idées pour les mettre plus en harmonie avec des lois naturelles reconnues ou même avec des théories et des hypothèses ; c'est ce que je crois aussi juste que nécessaire. Il me semble donc opportun, maintenant que dans notre histoire du développement de la chimie nous sommes arrivés en plein milieu d'une réforme décisive, de vous présenter quelques-unes des raisons non exclusivement chimiques qui parlent en faveur du système de Laurent et Gerhardt. Je me borne aux faits qui semblent imposer la divisibilité de la molécule des éléments, précisément parce que cette hypothèse, cependant déjà exprimée plusieurs fois, n'avait encore obtenu aucun assentiment.

Parmi les résultats très précieux pour la chimie que Favre et

Silbermann, en 1846, ont consignés dans leur travail sur les chaleur de combustion (1), il est un fait assez remarquable qui mérite d'être rapporté ici : Dans la combustion du charbon par l'oxygène il se dégage moins de chaleur que par l'oxyde azoteux. Favre et Silbermann croient ne pouvoir expliquer ce fait surprenant que par l'hypothèse que la réaction comprend, en plus de la formation d'acide carbonique, une décomposition, c'est-à-dire une séparation des atomes primitivement unis ; d'après cela il faut donc admettre dans les molécules du gaz oxygène plusieurs (deux) atomes, et la quantité de chaleur employée pour leur décomposition doit être plus grande que celle qui est absorbée pour séparer l'azote de l'oxygène.

Brodie arrive à la divisibilité des molécules d'hydrogène et d'oxygène par une hypothèse qui se rapporte à la combinaison et à la décomposition chimiques (2). Il lui semble que l'opposition qui, suivant les idées alors dominantes, existe entre la formation des combinaisons et la séparation des éléments n'est pas fondée dans la nature. Pour lui toute combinaison ne peut être que la suite d'une décomposition, de même que celle-ci ne peut provenir que de nouvelles combinaisons. Il cherche à prouver par de nombreux exemples l'exactitude de cette pensée ; pour cela il introduit certains signes et expressions pour rendre sensible l'opposition (ou plus généralement le rapport) des atomes qui se combinent. Selon Brodie il existe, entre ceux-ci une relation (polarité) tel que l'un vis-à-vis de l'autre est positif ou négatif. Cette relation, que Brodie appelle aussi la différence chimique, dépend de la constitution de toutes les particules avec lesquelles l'atome considéré est uni pour le moment.

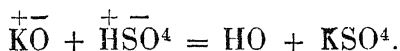
Pour mieux me faire comprendre, je vous citerai quelques-uns des exemples fournis par Brodie : l'argent ne s'unit pas directement à l'oxygène, tandis que le chlorure d'argent, par ébullition avec la potasse, se décompose avec formation d'oxyde d'argent. D'après Brodie, cela provient de ce que ce n'est que par suite de leur union avec le chlore et le potassium respectivement, que l'argent et l'oxygène possèdent la polarité nécessaire à leur combinaison. Il écrit :

$$\overset{+}{Ag}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{K}\overset{-}{O} = AgO + KCl \text{ (3)},$$

(1) *Compt.-rend.*, XXIII, 200.

(2) *Philos. trans.*, 1850, II, 759.

(3) H=1, O=8, K=39, Ag=108, C=6, etc.

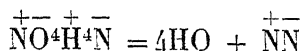
Selon Faraday (4), le carbonate de chaux parfaitement sec ne serait pas décomposé, même aux plus hautes températures, tandis qu'en présence de l'eau la décomposition commence aussitôt ; de même, d'après Millon (5), l'anhydride sulfurique peut être distillé sur de l'oxyde de potassium, et la formation de sel ne commence que par addition d'eau. Brodie écrit :

$$\overset{+}{K}\overset{-}{O} + \overset{+}{H}\overset{-}{SO^4} = HO + KSO^4.$$

On voit ici d'une façon particulièrement claire pourquoi Brodie estime que la combinaison est toujours accompagnée d'une décomposition, tandis que l'exemple précédent paraît justifier la proposition inverse. L'existence d'atomes élémentaires libres est incompatible avec cette manière de voir ; c'est pourquoi Brodie s'efforce de prouver que ces atomes ne se dégagent jamais que par paires et alors se combinent entre eux. Le plus frappant des exemples qu'il produit, c'est le dégagement d'hydrogène dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'hydrure de cuivre découvert par Wurtz (6).

$$\overset{+}{Cu^2}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}Cl = \overset{+}{Cu^2}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}\overset{-}{H}$$

Si le dégagement de l'hydrogène ne s'observe pas lorsqu'on traite le métal lui-même par l'acide, c'est que l'hydrogène de l'acide a toujours la même polarité et que l'affinité du cuivre pour le chlore ne suffit pas à décomposer l'acide chlorhydrique.

Ainsi s'explique la formation de l'azote par action de la chaleur sur l'azotite d'ammoniaque.

$$\overset{+}{N}\overset{-}{O^4}\overset{+}{H^4}\overset{-}{N} = 4HO + \overset{+}{N}\overset{-}{N}$$

Cette manière de voir explique particulièrement bien les réductions produites par le bioxyde d'hydrogène, qui étaient déjà

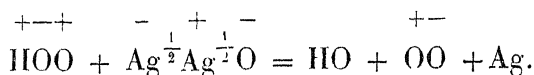
(4) Cette indication a été reconnue fausse ; comp. GAY-LUSSAC, *Ann. de Chim. et Phys.*, LXIII, 219.

(5) L'auteur n'a pas trouvé dans les mémoires de MILLON ce fait cité par BRODIE.

(6) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XI, 251.

(7) Comp. WURTZ, *Leçons sur quelques points de philosophie chimique*, p. 64.

connues en partie, mais qui ont été surtout étudiées par Brodie (8). Le dégagement du gaz oxygène est pour lui une conséquence des polarités différentes que cet élément possède dans les deux oxydes. On a par exemple :

$$\overset{+-+}{HOO} + \overset{-}{Ag}^{\frac{1}{2}}\overset{+}{Ag}^{\frac{1}{2}}\overset{-}{O} = HO + \overset{+-}{OO} + Ag.$$

La réduction de l'acide permanganique et du bichromate de potassium doit se produire de la même façon. Il y a toujours deux atomes qui sont mis en liberté en même temps, et qui, par suite de leurs différences chimiques se combinent ensemble (9).

La découverte de l'ozone par Schœnbein (10), la reconnaissance de sa nature comme modification isomérique de l'oxygène (11), et surtout la preuve que c'est de l'oxygène condensé, comme cela a d'abord été affirmé par Andrews et Tait (12) à la suite de très intéressantes expériences, puis enfin démontré par divers chimistes, principalement par Soret (13), tout cela ne peut s'expliquer que par l'hypothèse de la divisibilité des molécules élémentaires. Si, comme cela paraît très probable d'après les recherches de Soret, la densité de l'ozone est une fois et demie la densité de l'oxygène, les plus petites particules de ce dernier gaz doivent contenir au moins deux atomes, tandis que celles de l'ozone seraient formées de trois atomes. Si cette supposition est admise pour l'oxygène, elle ne peut guère être éludée pour les autres éléments. Les diverses densités de vapeur qui ont été trouvées pour le soufre (14) ne s'expliquent que parce

(8) *Phil Trans.*, 1850, II, part., p. 759.

(9) Comp. aussi l'explication que WURTZ donne de ce fait, que la combinaison de l'azote et de l'oxygène se fait bien plus facilement en présence de l'hydrogène (WURTZ, *Leçons*, p 65).

(10) POGG. *Ann der Phys. u. Chem.* L, 616 ; LIX, 240 ; LXIII, 250 ; LXV, 69, 161, 190, etc., comp. *Uber das Ozon*, Bâle 1844.

(11) MARIGNAC et DE LA RIVE, *Arch' des Sc. phys. et nat.*, Genève, XII, 315 ; XVII, 61 ; XVIII, 153.

(12) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIV, 128 ; CXII, 185 ; *Ann. de Chim. et Phys.* (3), LII, 333 et LXII, 101.

(13) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVIII, 45 ; *Supplementband*, V, 148.

(14) Voir DUMAS, *Ann. de Chim. et Phys.* (2) L. 170, et DEVILLE et TROOST, *Compt.-rend.*, XLIX, 239.

que la molécule à basse température est formée de trois (ou quatre) fois plus d'atomes qu'à température élevée.

Il n'est certainement pas sans intérêt de rappeler que Clausius, en 1857, fut amené par la théorie mécanique de la chaleur à la divisibilité de la molécule physique (15). Comme, d'après cette théorie, la force vive du mouvement de translation des molécules de volumes égaux de gaz à la même pression, est proproportionnelle à la température absolue, Clausius en conclut que la force vive du mouvement de translation des molécules isolées est la même pour tous les gaz pris à la même température, ce qui suppose l'hypothèse d'Avogadro.

Le nombre des faits qui parlent en faveur de cette hypothèse et appartiennent aux branches les plus diverses des sciences de la nature pourrait être encore augmenté ; je me bornerai à ceux que j'ai indiqués, et je passe aux raisons d'ordre chimique qui ont fait admettre définitivement l'hypothèse d'Avogadro. Celles qui tiennent la première place, ce sont d'abord les expériences qui furent alors exécutées et qui conduisirent à l'idée de la molécule chimique. Je ne veux pas prétendre que cette idée n'existait pas déjà, mais elle se présente sous une forme bien mieux définie. Je vais pour justifier ce que je vous dis vous faire connaître les faits et les hypothèses qui existaient avant les travaux de Williamson et ont aidé à la détermination de la grandeur moléculaire par des moyens chimiques.

La théorie atomique fournit d'abord une première base ; la formule de toute combinaison devait pouvoir s'exprimer par des multiples des poids atomiques, ce qui, aussi longtemps que ceux-ci n'étaient pas déterminés avec certitude, ne pouvait guère avoir de conséquence décisive, puisqu'en cas de besoin on pouvait changer le poids atomique d'un des constituants. Il est incontestable qu'il devait exister une certaine relation entre les diverses formules, comme conséquence de l'atomistique. C'est surtout Laurent et Gerhardt qui ont tiré parti de ces considérations pour les composés organiques. Il me semble résulter de la théorie des noyaux que Laurent admettait que le nombre des atomes de carbone dans le radical restait invariable aussi longtemps que le carbone ne s'échappait pas sous une autre for-

(15) Pogg, *Ann. der Phys. u. Chem.*, C, 353.

me (16). Gerhardt le premier a exposé clairement cette loi (17), qui, à la vérité, n'est pas toujours exacte (par exemple, dans la formation de corps polymères) ; grâce à elle, on peut déterminer les grandeurs moléculaires de séries entières de combinaisons, si l'on connaît ces grandeurs pour quelques-unes d'entre elles. La loi dite du nombre pair des atomes a fourni un nouveau critérium pour la plus petite formule admissible, et souvent Laurent et Gerhardt, pour satisfaire à cette loi, ont dû modifier les formules précédemment adoptées. L'idée des acides polybasiques a exercé une influence importante et très favorable au progrès sur la fixation des formules ; Liebig, qui l'adopta dès le début, se vit obligé de doubler le poids atomique de l'acide tartrique pour satisfaire à la nature chimique de cette substance (18). Pour une classe de corps, pour les acides, la connaissance des caractères de la polybasicité, que nous devons surtout à Liebig, à Laurent et à Gerhardt, a une aussi grande portée que celle des expériences plus récentes de Williamson pour d'autres groupes de composés.

Les phénomènes de substitution ont beaucoup contribué à permettre de comparer entre elles les molécules de diverses combinaisons, comme vous le comprendrez facilement : souvent on a dû doubler ou tripler la formule d'un corps pour ne pas être forcé d'admettre que les produits qui en proviennent par action du chlore, etc., ne contiennent pas de fractions d'atome. Ces faits ne devinrent des raisons péremptoires que par l'introduction simultanée des vues unitaires de Dumas et par la règle de Gerhardt que nous avons indiquée ; pour les adversaires de ces idées, il n'en était pas ainsi ; je vais vous le montrer par un exemple. En traitant le cyanure d'éthyle par le potassium, en 1848, Kolbe et Frankland ont obtenu le méthyle, auquel ils ont attribué la formule $C^2H^3 (C = 6)$ (19), et qu'ils ont soumis à l'action du chlore pour en obtenir éventuellement le chlorure de méthyle. Au lieu de cela, ils ont eu un corps de la composition du chlorure d'éthyle, mais qui, au lieu de se liquéfier comme ce dernier à + 12°, était encore gazeux à

(16) Voir p. 136.
(17) *Journ. fur prakt. Chem.*, XXVII. 439.
(18) *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXVI, 154.
(19) *Ibid.*, LXV, 279.

—18°. Ils le prirent pour un isomère du chlorure d'éthyle et le formulèrent $C^2H^3.C^2 \begin{matrix} H^2 \\ Cl \end{matrix}$, comme une combinaison copulée du méthyle et d'un autre méthyle où un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore. Pour Kolbe et Frankland, l'existence du premier produit de substitution C^4H^5Cl n'était donc pas un motif pour donner au carbure primitif la formule C^4H^6. Laurent était d'un autre avis. Avant qu'on eût isolé les radicaux alcooliques, il avait proposé pour ces corps, dans le cas où on les trouverait, les formules ajourd'hui adoptées (20). Plus tard, lorsque Kolbe eut trouvé dans l'électrolyse des acides gras une méthode générale de préparation de ces radicaux (21), Laurent et Gerhardt s'expriment nettement sur la question et considèrent ces corps comme les homologues du gaz des marais (22). A. W. Hofmann se joint à eux, bien qu'il accepte la possibilité d'une isomérie entre les radicaux et les homologues du gaz des marais (23). Il n'en est pas de même de Frankland, qui défend pour les radicaux les formules à deux volumes contre les formules à quatre volumes, et qui après comme avant formule le méthyle C^2H^3 et l'hydrure d'éthyle C^4H^6 (24).

Laurent, Gerhardt et Hofmann comprennent mieux la notion des molécules chimiques ; ils essayent de faire comprendre à leurs adversaires les idées qu'ils ont sur ce point ; cependant ils ne paraissent pas réussir à les convaincre. Les expériences concluantes manquaient encore. Gerhardt avait eu besoin de centaines d'exemples pour montrer que c'est H^4O^2 et non H^2O qui correspond aux formules N^2H^6 et H^2Cl^2.La démonstration de Laurent au sujet du doublement des poids moléculaires de l'hydrogène, du chlore, etc., avait aussi été fournie par des faits nombreux. Ces chimistes avaient donc déjà des idées fondamentales exactes et les découvertes de Williamson, qui eurent pour la science des conséquences si fécondes, les confirmèrent pleinement.

Williamson avait espéré faire la synthèse d'un alcool en fai-

(20) *Ann. de Chem. et Phys.* (3), XVIII, 283.
(21) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 257.
(22) *Comptes-rendus mensuels des travaux chim.*, 1850.
(23) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 161.
(24) Ibid., 221.

sant agir l'éthylate de potassium sur l'iodure d'éthyle (25) ; l'éthyle devait prendre la place du potassium et former un alcool éthylique éthylé ; cette supposition était bien dans l'esprit des chimistes de l'époque. Peu auparavant, Wurtz avait découvert l'éthylamine, qu'il considéra comme une ammoniaque substituée, idée qui fut vérifiée par le mode de préparation trouvé par Hofmann pour cette substance et pour beaucoup d'autres corps analogues (27). Frankland avait déjà essayé à l'aide du zinc-éthyle qu'il avait découvert (28), d'introduire des radicaux alcooliques dans les composés organiques (29). Mais l'expérience de Williamson donna un résultat inattendu ; au lieu d'un alcool, il obtint l'éther. Il comprit qu'il devait modifier ses idées et reconnut la grande importance de son expérience. Il explique la formation de l'éther dans les conditions où il a opéré, puis la formation de l'éther en général, et il démontre l'exactitude de sa manière de voir par une série de brillantes expériences.

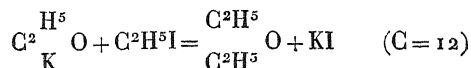
On était alors d'avis différents sur les formules de l'alcool et de l'éther. Conformément à la théorie de l'éthyle de Liebig, on avait assez généralement écrit l'alcool $C^4H^{12}O^2$ et l'éther $C^4H^{10}O (C=12, O=16)$; maintenant, qu'on avait dédoublé beaucoup de formules en même temps que certains poids atomiques, l'alcool était devenu $C^4H^6O^2$ et l'éther C^4H^5O $(C=6, O=8)$, tandis que Gerhardt donnait à ces corps les symboles C^2H^6O et $C^4H^{10}O$ $(C=12, O=16)$. Laurent avait en outre fait remarquer, dès 1846 (30), qu'on peut faire dériver de l'eau l'alcool et l'éther aussi bien que l'hydrate et l'oxyde de potassium (31). Il écrivait :

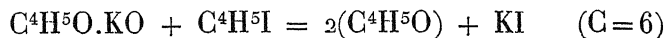
HHO	EtHO	EtEtO	KHO	KKO
eau	alcool	éther	Hydrate de potasse	Oxyde de potassium

Williamson vit très bien que seule cette conception concor-

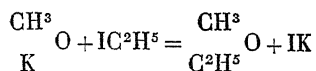
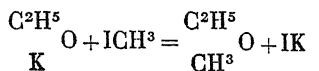
(25) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 37.
(26) *Compt.-rend.*, XXVIII, 223.
(27) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 129, etc.
(28) *Ibid.*, LXXI, 213 ; LXXXV, 329.
(29) *Ibid.*, LXXXV, 354.
(30) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XVIII, 266.
(31) GRIFFIN, revendique la priorité de l'idée selon laquelle les alcalis ne contiennent pas d'eau ; voir GRIFFIN, *Radical Theory*, p. 9.

dait avec son expérience. Il exprime par l'équation suivante la réaction qu'il a découverte.

$$C^2 \begin{matrix} H^5 \\ K \end{matrix} O + C^2H^5I = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} O + KI \qquad (C = 12)$$

Williamson réalisa ensuite l'expérience avec de l'iodure de méthyle, afin de combattre l'opinion adverse, selon laquelle il aurait dû écrire :

$$C^4H^5O.KO + C^4H^5I = 2(C^4H^5O) + KI \qquad (C=6)$$

et qui supposait que l'alcoolate de potassium est une combinaison de potasse et d'éther, dont par décomposition l'éther se séparait, tandis qu'en même temps un second « atome » de cette substance se formait aux dépens de l'iodure d'éthyle. Il espérait obtenir un méthyléthyléther, tandis que d'après l'opinion qui vient d'être indiquée, il devait se former un mélange d'éthers méthylique et éthylique. L'expérience fut concluante et justifia l'hypothèse de Williamson ; aussi bien dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'éthylate de potassium que de l'iodure d'éthyle sur le méthylate de potassium, on obtient le même éther mixte, l'oxyde de méthyle et d'éthyle :

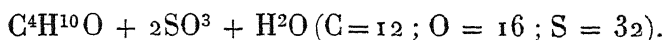
$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ K \end{matrix} O + ICH^3 = \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} O + IK$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ K \end{matrix} O + IC^2H^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} O + IK$$

Ces expériences fournirent à Williamson la preuve que l'éther provient de l'alcool par remplacement d'un atome d'hydrogène par le radical éthyle, et que, par conséquent, la molécule de l'éther contient plus de carbone que celle de l'alcool. La formation des éthers mixtes fut pour lui un motif d'exclure toute autre manière de voir.

Il s'agissait à présent d'expliquer la formation de l'éther dans d'autres conditions connues, particulièrement dans l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. La réponse fut encore donnée par Williamson, bien qu'on se fût depuis longtemps déjà occupé de cette question. Au commencement on pensait que l'éther prend

naissance par l'action déshydratante de l'acide sulfurique (32) ; cette idée concordait bien avec la théorie de l'éthérine de Dumas. Hennel, quoique partisan de cette théorie, considérait l'opinion reçue comme incompatible avec la formation qu'il avait observée de l'acide sulfovinique (33) ; elle était d'ailleurs en contradiction avec ce fait qu'il distille de l'eau en même temps que de l'éther. Ce fut principalement Liebig qui, par des expériences variées, établit une nouvelle théorie de la formation de l'éther (34). Il montra que la naissance de l'acide éthylsulfurique précède celle de l'éther, et selon lui, l'acide sulfurique enlève à l'alcool, non pas l'eau, mais l'éther, qui s'unit à l'acide sulfurique. L'acide éthylsulfurique était d'ailleurs considéré à cette époque comme une combinaison de ces deux corps, comme un sel acide de l'oxyde d'éthyle.

L'acide éthylsulfurique était :

$$C^4H^{10}O + 2SO^3 + H^2O \, (C = 12 \, ; O = 16 \, ; S = 32).$$

D'après les expériences de Liebig, l'acide éthylsulfurique se décompose entre 127° et 140° en éther et acide sulfurique. Ce phénomène surprenant d'un corps qui se forme et se décompose dans la même opération, Liebig l'explique par la supposition que la formation n'a lieu qu'aux endroits où l'alcool arrive goutte à goutte, c'est-à-dire où la température est abaissée au-dessous du point d'ébullition de ce corps. Le processus de la formation de l'éther, selon Liebig, repose donc sur une combinaion de l'acide sulfurique avec l'éther de l'alcool, combinaison qui, dans les parties du liquide plus fortement chauffées, est décomposée en ses constituants ; il distille donc de l'éther et en même temps se vaporise l'eau devenue libre par la formation de l'acide éthylsulfurique.

Berzélius (35) opposa à cette théorie une autre manière de voir qui fut particulièrement soutenue et développée par Mitscherlich (36). D'après elle, l'acide sulfurique agit par contact ;

(32) Comp. en particulier Fourcroy et Vauquelin, *Journal* de Scherer VI, 436 ; puis Gay-Lussac, *Ann. de Chim.*, XCV, 311 et *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), II, 98.

(33) *Ann. de Chim. et Phys.* (2), XLIX, 190.

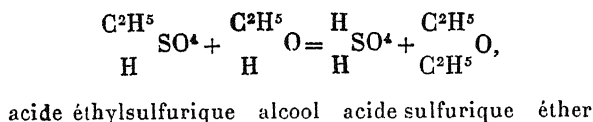
(34) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, IX, 31 ; XIII, 27 ; XXIII, 31.

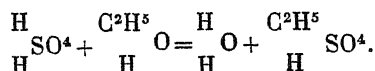
(35) Berzélius' *Jahresbericht*, XV, 245.

(36) Poggendorff, *Ann. der Phys. u. Chem.*, LIII, 95 ; LV, 209.

il ne prend aucune part à la réaction ; c'est par une force catalytique qu'il décompose l'alcool en éther et en eau. Cette conception a été d'une haute importance par la suite, mais ici elle ne concordait pas avec les faits, puisque la formation de l'acide éthylsulfurique était déjà démontrée. L'idée de Liebig est bien plus près de la vérité, aussi a-t-elle été assez généralement acceptée ; elle fut seulement mise en doute lorsque Graham eût prouvé, en 1850, que l'alcool et l'acide éthylsulfurique sont nécessaires à l'éthérification (37), et que ce dernier seul, même si on le chauffe à 143°, ne produit pas d'éther, mais qu'en présence de l'eau il se décompose en alcool et acide sulfurique.

Williamson sait tirer parti de ce fait, qui s'exprime par l'équation :

$$\underset{\text{acide éthylsulfurique}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} SO^4} + \underset{\text{alcool}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} O} = \underset{\text{acide sulfurique}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4} + \underset{\text{éther}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} O},$$

tandis que la formation de l'acide éther correspond à l'équation :

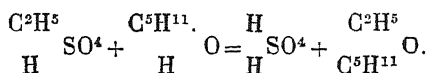
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4 + \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O + \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} SO^4.$$

Si on lit cette dernière de droite à gauche, elle est l'interprétation de l'expérience de Graham, de la décomposition de l'acide éthylsulfurique en alcool et acide sulfurique. Qu'il ne se produise pas d'éther lorsqu'on chauffe l'acide éthylsulfurique seul, cela se conçoit si l'on admet pour l'éther la formule doublée.

Non content d'avoir montré l'exactitude de ses vues par leur concordance avec les faits connus, Williamson imagine encore d'autres expériences pour les mettre à l'épreuve (38). La voie suivie est la même que précédemment : il choisit les deux corps qui agissent l'un sur l'autre dans des groupes contenant des nombres différents d'atomes de carbone; ainsi il fait réagir l'acide

(37) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 108 ; comp. *Journal de pharm.*, (3), XVIII, 124.

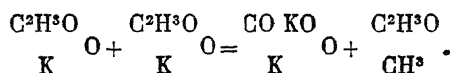
(38) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 73.

éthylsulfurique sur l'alcool amylique, ce qui lui fournit l'éther éthylamylique attendu :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} SO^4 + \begin{matrix} C^5H^{11}. \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO^4 + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix} O.$$

Il étudie en outre l'action de l'acide sulfurique sur des mélanges d'alcool éthylique et d'alcool amylique, où il peut montrer la formation des éthers éthylique, amylique et éthylamylique.

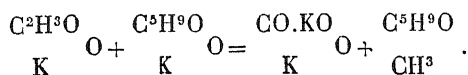
C'est dans ces réactions qu'il trouve « la meilleure information sur la façon dont l'acide sulfurique agit dans la formation de l'éther ordinaire. L'éther acétique se produit aussi de l'acide acétique, comme l'éther ordinaire de l'alcool, par substitution du groupe éthyle à un atome d'hydrogène. Et si l'on définit un acide en disant qu'il contient de l'hydrogène remplaçable par des métaux ou des radicaux, l'alcool, au point de vue de ces réactions, peut être considéré comme une substance qui se comporte à la façon d'un acide ».

Une autre conséquence des expériences de Williamson, ce fut la fixation de la grandeur moléculaire de l'acide acétique. D'après lui, celui-ci provient de l'alcool par substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène du groupe éthyle ; par oxydation le groupe éthyle C^2H^5 est transformé en *othyle* C^2H^3O. Maintenant l'acide acétique est considéré comme de l'eau dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par l'othyle. La formule de l'acétone établie par Kane, $C^6H^{12}O^2$ (39), ne paraît pas concorder avec cette manière de voir ; elle avait d'ailleurs déjà été dédoublée, et Williamson cherche à expliquer la formation de ce corps dans la distillation des acétates par l'équation :

$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} CO\ KO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}.$$

Selon lui dans la réaction, le peroxyde de potassium est remplacé par un méthyle de l'othyle. Ici encore, il établit un con-

(39) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXII, 278.

trôle par la méthode déjà indiquée : il distille un mélange d'acétate et de valérianate, ce qui lui donne une acétone mixte :

$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C^5H^9O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} CO.KO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C^5H^9O \\ CH^3 \end{matrix} .$$

Williamson termine ce mémoire si fécond pour la chimie par les paroles suivantes : « La méthode employée ici pour établir la constitution rationnelle des corps par comparaison avec l'eau me paraît susceptible d'une grande extension, et je n'hésite pas à dire que son introduction sera utile par la simplification de nos vues et par l'établissement d'un point de comparaison commun pour apprécier les réactions chimiques ».

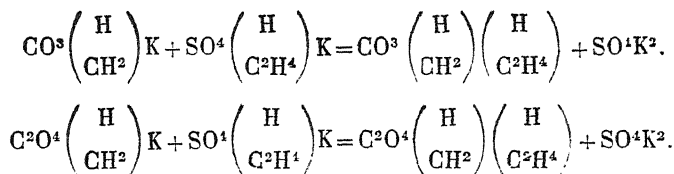
Ce *terme de comparaison* que Laurent avait cherché en vain, était maintenant trouvé ; on dut se figurer les corps comme provenant de l'eau, et dans son célèbre mémoire sur les sels (40), Williamson, en 1851, propose l'eau comme type de toutes les combinaisons. Sa méthode de fixation des grandeurs moléculaires est purement chimique ; il imagine les corps comme étant de l'eau dans laquelle un ou deux atomes d'hydrogène sont remplacés par d'autres atomes ou groupes d'atomes. Comme il soumet ses idées à l'épreuve des faits connus et d'expériences nouvelles, elles se trouvent justifiées d'une façon péremptoire. Pour cela il ne choisit pas ses expériences arbitrairement, mais elles sont toujours amenées par la même sorte de conclusion logique. Il a donné aux chimistes qui pensent un moyen de déterminer par une voie chimique les grandeurs moléculaires des corps. Combien générale est l'application de la méthode qu'il a découverte, c'est ce que nous montrent les belles expériences de Gerhardt, qui découvre par elle les anhydrides mixtes (41), et de Wurtz qui l'emploie avec un égal succès pour établir les formules des radicaux alcooliques (42). De même la manière dont Friedel et Crafts (43) ont déterminé la grandeur moléculaire de l'éther et de l'acide silicique, repose sur un ensemble d'idées

(40) *Journal of the chemical Society*, IV, 350.
(41) *Ann. de Chimie et Phys.*, (3) XXXVII, 332 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXII, 127 ; LXXXIII, 112 ; LXXXVII, 57 et 149.
(42) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCVI, 364.
(43) *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), IX.

qui ne pouvait être intelligible qu'à ceux qui connaissaient les recherches de Williamson.

Je ne dois pas négliger de mentionner que Chancel, quelques mois seulement après le travail de Williamson, a publié un mémoire, le 7 octobre 1850, dans lequel, par des expériences analogues, il arrive aux mêmes résultats (44). Chancel distille de l'éthyl-sulfate de potassium avec de l'éthylate ou du méthylate de potassium et obtient ainsi l'éther éthylique ou l'éther méthyléthylique. La manière d'établir le poids moléculaire des acides bibasiques lui appartient en propre, bien que le principe en soit le même que celui de la méthode de Williamson. Chancel produit les éthers méthylique des acides carbonique ou oxalique par la distillation de l'éthylsulfate de potassium avec les méthylcarbonate ou méthyloxalate de potassium. Les réactions sont exprimées par les équations suivantes :

$$CO^3\begin{pmatrix} H \\ CH^2 \end{pmatrix}K + SO^4\begin{pmatrix} H \\ C^2H^4 \end{pmatrix}K = CO^3\begin{pmatrix} H \\ CH^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} H \\ C^2H^4 \end{pmatrix} + SO^4K^2.$$

$$C^2O^4\begin{pmatrix} H \\ CH^2 \end{pmatrix}K + SO^4\begin{pmatrix} H \\ C^2H^4 \end{pmatrix}K = C^2O^4\begin{pmatrix} H \\ CH^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} H \\ C^2H^4 \end{pmatrix} + SO^4K^2.$$

Les expériences de Williamson et de Chancel, furent d'une grande importance pour le développement de la science, car nos vues actuelles reposent sur la notion de la molécule chimique. Malheureusement il n'est pas toujours facile de dégager cette notion avec la même netteté que dans les cas que nous venons d'examiner. Il s'est trouvé qu'à peu d'exceptions près et sur lesquelles nous reviendrons, la molécule chimique coïncide avec la grandeur moléculaire déduite du volume en se basant sur la loi d'Avogadro. Ceci conduisit à admettre l'identité en général de la molécule physique et de la molécule chimique, ce qui nous donne un moyen nouveau et presque toujours suffisant de détermination des grandeurs moléculaires, qui sont si importantes.

Mais les expériences et les idées de Williamson exercèrent une influence dans un autre sens ; je veux dire au sujet des vues que nous avons sur la constitution des corps composés. Il y eut un

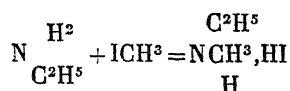
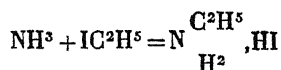
(44) *Compt.-rend.*, XXXI, 521.

commencement de fusion de la nouvelle théorie des types de Dumas d'où est sortie la théorie des types de Gerhardt. Sans doute, dans ce développement les travaux d'autres savants furent d'une importance au moins aussi grande, d'autant plus qu'une grande partie de ces travaux étaient antérieurs ; nous allons les examiner d'un peu près.

En 1849, Wurtz, traitant par la potasse l'éther cyanique, l'éther cyanurique et les urées substituées qu'il avait préparées, obtint des bases très semblables à l'ammoniaque, qu'il considéra comme de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par les radicaux méthyle, éthyle, amyle, etc. (45). Il y avait dans cette manière de voir un progrès réel ; ce fut la première tentative couronnée de succès d'introduire des radicaux dans les types (46). Que dès 1839 Liebig ait exprimé une conception analogue pour des corps qui alors étaient encore hypothétiques (47), cela prouve son coup d'œil d'investigateur génial, mais ne peut diminuer en rien le mérite de Wurtz.

Par la méthode de préparation de ces bases artificielles due à Hofmann (48), les idées de Wurtz sur la constitution de ces corps trouvèrent un solide appui. En traitant les iodures alcooliques par l'ammoniaque, Hofmann a pu introduire des radicaux dans celle-ci, et ses expériences ont une importance d'autant plus grande qu'il a pu préparer aussi des combinaisons secondaires et tertiaires, ainsi que des combinaisons quaternaires qu'on peut faire dériver du chlorure ou de l'hydrate d'ammonium. On a :

$$NH^3 + IC^2H^5 = N\begin{matrix}C^2H^5\\ \\H^2\end{matrix},HI$$

$$N\begin{matrix}H^2\\ \\C^2H^5\end{matrix} + ICH^3 = N\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\\H\end{matrix},HI$$

(45) *Compt.-rend.*, XXVIII, 224, 323 ; XXIX, 169, 186 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXI, 330.

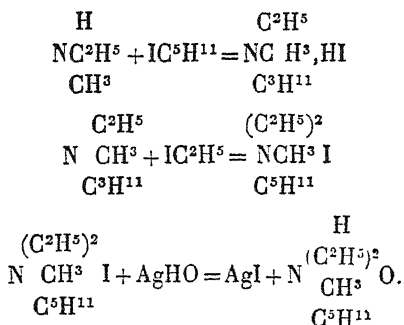
(46) Comp. aussi LAURENT, *Ann. de Chim. et Phys.*, XVIII, 266.

(47) *Handwœrterbuch der Chemie*, von LIEBIG, POGGENDORFF, u. WŒHLER, I, 698.

(48) *Ann. der Chem. p. Pharm.* LXVI, 129 ; LXVII, 61 et 129 ; LXX, 129 ; LXXIII, 180 ; LXXIV, 1, 33, 117 ; LXXV, 356 ; LXXVIII, 253 ; LXXIX, 11.

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{H} & & \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{NC^2H^5} + \mathrm{IC^5H^{11}} & = & \mathrm{NC\ H^3,HI} \\ \mathrm{CH^3} & & \mathrm{C^3H^{11}} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{C^2H^5} & & \mathrm{(C^2H^5)^2} \\ \mathrm{N\ CH^3} + \mathrm{IC^2H^5} & = & \mathrm{NCH^3\ I} \\ \mathrm{C^3H^{11}} & & \mathrm{C^5H^{11}} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{(C^2H^5)^2} & & \\ \mathrm{N\ CH^3\ \ I} + \mathrm{AgHO} & = & \mathrm{AgI} + \mathrm{N}\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{(C^2H^5)^2}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{C^5H^{11}}\end{array}\mathrm{O.} \\ \mathrm{C^5H^{11}} & & \end{array}$$

Je dois vous mentionner que dès 1845 Paul Thénard avait découvert les combinaisons organiques du phosphore (49), mais leur véritable interprétation n'a été donnée que maintenant par Wurtz (50).

Parmi les autres recherches exécutées aux abords de 1850 et qui contribuèrent à l'établissement de la nouvelle théorie des types, je citerai la découverte des chlorures d'acides par Cahours (51), des anhydrides des acides monobasiques par Gerhardt, les travaux de Williamson sur les acides bibasiques, et enfin la préparation des amides de Gerhardt et Chiozza (52).

Gerhardt avait compris aussitôt la portée des recherches de Williamson ; il ne put y voir qu'une confirmation des vues que Laurent et lui avaient représentées, mais qui n'avaient jamais été exprimées avec cette netteté (53). Il reconnut que la réaction de Williamson pour la formation des éthers peut s'appliquer aussi aux acides monobasiques et qu'on doit de cette façon obtenir les oxydes ou anhydrides de ces acides (54). L'expérience réussit, et il était réservé à Gerhardt, qui avait, ainsi que Laurent, nié l'existence des anhydrides des acides monobasiques, de réfuter cette opinion par ses propres recherches ; il est vrai qu'il

(49) *Compt.-rend.* XXI, 145 ; XXV, 982.

(50) Comp. aussi Frankland, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXI, 215.

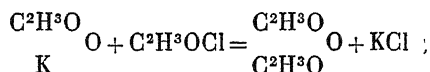
(51) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXX, 39. Déjà vingt ans auparavant Liebig et Wœhler avaient préparé le chlorure de benzoyle et l'amide benzoïque ; voir *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 249.

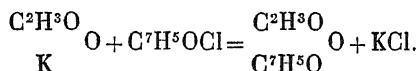
(52) *Compt.-rend.* XXXVII, 86.

(53) Voir sa réclamation : *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCI, 198.

(54) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXXVII, 332.

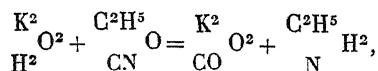
n'avait exprimé que l'impossibilité d'enlever une molécule d'eau à une molécule d'acide monobasique, ce qui est toujours vrai Il montre précisément qu'il faut toujours deux molécules d'un acide monobasique pour former un anhydride, et c'est par la méthode de Williamson qu'il en fournit la preuve. Traitant l'acétate de potasse par le chlorure d'acétyle, Gerhardt obtint l'anhydride acétique :

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}O + C^2H^3OCl = \begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}O + KCl\ ;$$

en employant le chlorure de benzoyle, on a l'anhydride mixte des acides benzoïque et acétique :

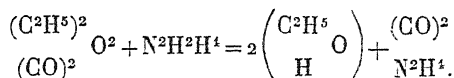
$$\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}O + C^7H^5OCl = \begin{matrix}C^2H^3O\\ C^7H^5O\end{matrix}O + KCl.$$

Avant de passer aux travaux exécutés en commun par Gerhardt et Chiozza sur les anhydrides et les amides des acides bibasiques, il faut que je vous fasse connaître la conception introduite par Williamson pour ces acides et qui a motivé ces travaux. L'extension que le chimiste anglais donnait en 1851, c'est-à-dire un an après sa première étude sur la formation de l'éther, aux vues que lui avait suggérées ce travail était extrêmement importante. Si l'on peut dire que dans ses premières publications il s'appuyait sur les idées de Laurent et Gerhardt et ne fit que les confirmer par des expériences nouvelles et très décisives, il faut remarquer que maintenant il apparaît tout à fait indépendant et original.

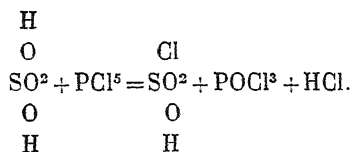
Williamson montre que l'existence des acides bibasiques repose sur celle des radicaux polybasiques (55). Au sujet de la formation des ammoniaques substituées dans la réaction découverte par Wurtz et qu'il formule :

$$\begin{matrix}K^2\\ H^2\end{matrix}O^2 + \begin{matrix}C^2H^5\\ CN\end{matrix}O = \begin{matrix}K^2\\ CO\end{matrix}O^2 + \begin{matrix}C^2H^5\\ N\end{matrix}H^2,$$

(55) *Journal of the chemical Society*, IV, 350.

il s'exprime ainsi : « L'atome CO est équivalent à deux atomes d'hydrogène ; en les remplaçant il maintient unis les deux atomes d'hydrate de potasse qui contenaient l'hydrogène, ce qui forme une combinaison bibasique, le carbonate de potasse ».

Comme il admet de plus que l'oxyde de carbone peut doubler son poids atomique sans variation de sa basicité, il obtient en C^2O^2 le radical de l'acide oxalique et peut représenter la formation de l'oxamide par l'équation :

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2 \\ (CO)^2\end{matrix} O^2 + N^2H^2H^4 = 2\begin{pmatrix}C^2H^5 & \\ & O \\ H & \end{pmatrix} + \begin{matrix}(CO)^2 \\ N^2H^4.\end{matrix}$$

Sa conception de l'acide sulfurique comme hydrate bibasique du radical SO^2 est de grande conséquence, et ses expériences pour soutenir cette idée sont très intéressantes. En traitant l'acide sulfurique par le perchlorure de phosphore, il réussit à isoler, outre le chlorure connu SO^2Cl^2 que Regnault avait obtenu avec le chlore et l'anhydride sulfureux (56), la monochlorhydrine de l'acide sulfurique ou acide chlorosulfonique (57). On a :

$$\begin{matrix}H \\ O \\ SO^2 \\ O \\ H\end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix} \\ Cl \\ SO^2 \\ O \\ H\end{matrix} + POCl^3 + HCl.$$

Par cette expérience il réfute l'opinion de Gerhardt d'après laquelle la formation des chlorures des acides bibasiques est précédée de celle de l'anhydride (58). Ce dernier, en collabotion avec Chiozza, avait, en effet, six mois avant l'apparition de ce dernier travail de Williamson, qui est de juin 1853, publié des recherches sur les dérivés des acides bibasiques, particulièrement sur les anhydrides et les chlorures ; il avait cru pouvoir démontrer que la première action du perchlorure de phosphore est d'enlever l'eau à l'acide, et que c'était seulement dans une seconde phase de la réaction qu'il se produisait un composé

(56) *Ann. de Chim. et Phys.* (2), LXIX, 170 ; LXXI, 445.

(57) *Proc. Roy. Soc.*, VII, 11 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCII, 242.

(58) *Compt.-rend.* XXXVI, 1050.

chloré. Gerhardt et Chiozza arrivèrent d'ailleurs à des résultats très importants ; ils considérèrent d'abord les anhydrides bibasiques comme de l'eau dans laquelle les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical ; ensuite ils firent connaître la préparation du chlorure de succinyle et d'autres chlorures analogues. Dans deux mémoires suivants (59), ils s'occupent de l'étude des amides correspondant aux acides bibasiques. Ils montrent comment ces corps dérivent de deux molécules d'ammoniaque où l'on peut supposer deux atomes d'hydrogène, un de chaque molécule, remplacés par un radical bibasique. Les amines acides répondent au type mixte $NH^3 + H^2O$, qui ne peut se réaliser que par l'introduction d'un radical acide plurivalent, ce qui explique une assertion antérieure de Gerhardt, que les acides bibasiques seuls peuvent former des amines acides.

Par ces expériences et d'autres analogues, mais surtout par les interprétations ingénieuses que Williamson a données de ses propres recherches, Gerhardt s'est trouvé à même d'établir d'après un nouveau principe une classification complète des matières organiques (60), classification donnée dans le quatrième volume de son excellent traité.

Un point essentiel du système de Gerhardt, c'est en quelque sorte l'enchaînement des corps opposés par des termes intermédiaires.

Il ne place pas l'un vis-à-vis de l'autre, à la façon des dualistes, des substances comme la potasse et l'acide sulfurique considérés comme absolument contraires, mais il les relie par des termes de passage et obtient ainsi des séries, dans lesquelles il ordonne les corps. Pour former de telles séries, il utilise deux points de vue, dont l'un, à la vérité, n'est pas de sa création. Dès 1842, Schiel avait fait remarquer (61) que les radicaux alcooliques forment une série dont les termes diffèrent l'un de l'autre de n fois CH^2, et que les alcools correspondants ont des points d'ébullition distants de 18° pour une fois CH^2, ce que Kopp avait déjà indiqué auparavant pour les composés méthyliques et éthyliques (62). En 1843, Dumas (63) avait montré que les aci-

(59) *Compt.-rend.* XXXVII, 86 ; XXXVIII, 457.
(60) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. IV, 4e partie.
(61) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIII, 107.
(62) *Ibid.*, XLI, 79.
(63) *Ibid.*, XLV, 330.

des gras présentent entre eux cette même différence de composition. Gerhardt utilise cette remarquable régularité, qui se retrouve, comme on sait, chez beaucoup de combinaisons organiques, et il appelle *corps homologues* les corps qui diffèrent de nCH^2. Il s'est trouvé que ces corps présentent entre eux de grandes analogies chimiques et que leurs propriétés physiques varient avec la composition d'une façon lente et continue, ce qui ressort principalement des excellentes recherches de Kopp (64). Gerhardt établit de plus la notion des composés *isologues* ; ce sont des corps chimiquement semblables, mais dont les différences de composition ne sont pas nCH^2 ; l'acide acétique et l'acide benzoïque sont des exemples connus de ces sortes de substances.

Les séries homologues et isologues forment l'un des côtés de la classification de Gerhardt ; un autre est fourni par les *séries hétérologues*. Là sont rangés tous les corps qui peuvent provenir l'un de l'autre par des réactions simples (par double décomposition), qui sont parents par leur mode de formation mais sont chimiquement différents. Cet arrangement des corps composés, Gerhardt le compare avec beaucoup d'à-propos à un jeu de cartes, qu'on peut disposer d'après les couleurs ou d'après les valeurs des figures. Comme chaque carte manquante a sa place marquée et est définie par sa couleur et par sa valeur, de même pour les termes manquants de la classification chimique on peut prévoir les propriétés essentielles, le mode de formation et de décomposition.

Gerhardt compare les termes d'une même série hétérologue et par conséquent les représentants des diverses séries homologues, à quatre substances inorganiques très bien étudiées, à quatre types primitifs, l'eau, l'acide chlorhydrique, l'hydrogène et l'ammoniaque, donc aux combinaisons hydrogénées. Un corps qui appartient à un de ces types est censé pouvoir en provenir par substitution de radicaux aux atomes d'hydrogène. Ainsi les alcools, éthers, acides, anhydrides, sels, aldéhydes, acétones, etc., sont du type eau ; il en est ainsi des mercaptans, des sulfures, etc. ; ceux-ci appartiennent en propre au type hydrogène sulfuré, qui n'est qu'une subdivision du type eau. Les

(64) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 169 ; L, 71 ; LV, 166 ; LXIV, 212 ; XCII, 1 ; XCIV, 257 ; XCV, 121, 307 ; XCVI, 153, 303 ; XCVIII, 367 ; C, 19, etc.

chlorures, bromures, iodures et cyanures sont rapportés à l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque est le type des amines, amides, imides, nitriles et aussi des combinaisons correspondantes du phosphore. Au type hydrogène H^2 se rattachent enfin les carbures d'hydrogène, les radicaux alcooliques et organométalliques.

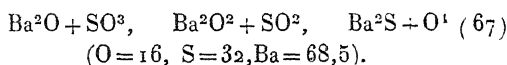
Le grand pas était donc franchi : on avait introduit les radicaux dans les types mécaniques de Regnault et de Dumas. Si nous jetons un regard en arrière et si nous nous demandons à qui nous sommes plus particulièrement redevables de cette excellente extension de l'ancienne théorie des types, ce sont surtout les noms de Laurent et Wurtz que nous avons à signaler. Le premier, dès 1846, avait déjà ramené l'alcool et l'éther au type eau ; trois ans plus tard, Wurtz découvrit l'éthylamine, qu'il considéra comme une ammoniaque substituée. Cette manière de voir fut d'autant plus vite acceptée que la similitude des deux corps était surprenante (65). Je ne dois pas négliger de vous faire remarquer encore que le mot radical est pris ici dans le sens de la définition de Gerhardt en 1839. Les radicaux étaient des restes de combinaisons, des groupes d'atomes, qui dans certaines réactions passent sans décomposition d'une substance à une autre, qui n'ont pas besoin pour cela d'avoir une existence libre et qui expriment seulement les proportions suivant lesquelles les éléments ou les groupes d'atomes se remplacent (66).

Les symboles ainsi obtenus pour les combinaisons ne représentent pas la position des atomes ; ce ne sont que des formules de transformation qui rappellent une série d'analogies. On comprend donc que Gerhardt puisse admettre pour la même substance l'éventualité de plusieurs radicaux et de plusieurs formules. Déterminer la vraie constitution des corps lui paraît être un problème insoluble, car pour juger nous n'avons que les modes de formation et de décomposition, dont la variété ne permet aucune conclusion sur la position des atomes. Ainsi, par

(65) Sur la part que Hunt a prise au développement de la théorie des types, comp. Hunt, dans Silliman's *Americ. Journ. of. science,* V, 265 ; VI, 173 ; VIII, 92 ; IX, 65 ; en outre *Phil. Mag.,* (4) III, 392 ; sa réclamation se trouve dans *Compt.-rend.,* LII, 247, et la réponse de Wurtz dans *Repert. de chimie pure,* III, 418.

(66) Gerhardt, *Traité de chimie organique,* IV, 529.

exemple, le sulfate de baryte se forme par l'acide sulfurique et la baryte, par l'acide sulfureux et le bioxyde de baryum par le sulfure de baryum et l'oxygène. La constitution du sel pourrait donc être représentée symboliquement par trois formules :

$$Ba^2O + SO^3, \quad Ba^2O^2 + SO^2, \quad Ba^2S + O^4 \text{ (67)}$$
$$(O = 16, \ S = 32, Ba = 68,5).$$

Gerhardt croit prouver par ce simple exemple que tous les efforts que l'on fait pour exprimer par des symboles la position des atomes ne donnent que des résultats illusoires.

Les réactions sont pour Gerhardt des doubles transpositions. C'est ici surtout que se montre l'opposition entre son système et le système dualistique, dans lequel on supposait que toutes les combinaisons se font par voie d'addition. Gerhardt va même jusqu'à admettre que lorsque deux molécules s'unissent il y a encore une double décomposition, où, comme il dit, une réaction type. Ainsi, selon lui, le chlorure d'éthylène se produit par l'action substituante du chlore sur le gaz oléfiant ; il se forme d'abord C^2H^3Cl, qui reste uni à l'acide chlorhydrique formé en même temps (68).

L'ordonnance générale et la netteté de l'ensemble du système de Gerhardt ne laissent rien à désirer. Bien que depuis cette époque nos vues se soient considérablement modifiées et éclairées, bien qu'à notre point de vue actuel les types nous paraissent insuffisants, le mérite de Gerhardt en chimie ne sera jamais contesté. Malheureusement il ne put jouir longtemps du succès que lui a valu son admirable traité, car il mourut en 1856, peu de temps après avoir terminé cet ouvrage.

(67) Voir p. 172.
(68) Voir p. 140.

DOUZIEME LEÇON

TYPES MIXTES. — FILIATION DES IDÉES DE KOLBE ET DES COPULES DE BERZÉLIUS. — RADICAUX ORGANO-MÉTALLIQUES. — RADICAUX COPULÉS. — KOLBE ET FAUKLAND ADOPTENT LA CONCEPTION DES TYPES. — L'IDÉE DE LA POLYBASICITÉ EST UNE RAISON EN FAVEUR DE L'EXACTITUDE DES NOUVEAUX POIDS ATOMIQUES. — DÉCOUVERTE DES ALCOOLS ET DES AMMONIAQUES POLYATOMIQUES.

Vous me permettrez d'appeler de nouveau votre attention sur la théorie des types dans la forme que lui avait donnée Gerhardt. Ce chimiste avait, si je puis m'exprimer ainsi, réparti les composés organiques en familles naturelles dont les représentants sont les quatre types : eau, acide chlorhydrique, ammoniaque et hydrogène, nommés aussi par lui types de double décomposition. Il est à remarquer que Gerhardt suppose l'existence de *radicaux copulés,* afin de pouvoir ranger dans ses types les produits de substitutions et « relier entre eux les divers systèmes de double décomposition (1) ». Pour cela il utilisait, au moins d'une façon partielle une manière de voir due à Kolbe que je vais vous expliquer. Il faut d'abord observer que l'expression de « combinaisons copulées » n'a plus le sens donné autrefois par Gerhardt. Non seulement le nom de « corps copulés » a été changé en celui de « corps conjugués », mais la signification a été aussi modifiée. La loi de basicité que je vous ai expliquée précédemment n'a plus d'application (2) ; à présent les acides monobasiques peuvent aussi produire avec les corps neutres des

(1) GERHARDT, *Traité,* IV, 604.
(2) Voir p. 173.

combinaisons conjuguées ; on range même parmi celles-ci tous les corps produits par substitution (en particulier les acides), toutes les substances qui prennent naissance par action du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, etc., sur les matières organiques. Par conséquent les radicaux conjugués étaient ce que nous appellerions aujourd'hui des radicaux substitués ; ils comprenaient en outre les groupes d'atomes contenant des métaux, comme le cacodyle, etc.

Tandis que Gerhardt range dans cette classe l'acide chloracétique $\left.\begin{matrix} C^2Cl^3O \\ H \end{matrix}\right\} O$, l'acide picrique $\left.\begin{matrix} C^6H^2(NO^2)^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ et l'acide sulfobenzoïque $\left.\begin{matrix} C^7H^4(SO^2)O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, etc., d'autres chimistes, comme Mendius (3), ne veulent y admettre que les substances de la seconde catégorie ; d'autres, comme Limpricht et Uslar, y mettent, au contraire, la plupart des composés organiques (4); il s'éleva une discussion qui devait se terminer par l'introduction des types mixtes et par l'abandon des combinaisons conjuguées.

Dès 1853, Gerhardt avait ramené au type ammoniaque + eau (5) les acides aminés, qui dans son traité étaient rangés parmi les acides conjugués. Revenant à cette idée, mais lui donnant une plus grande extension, Kékulé montre, en 1857, que par adoption des types mixtes on peut supprimer toute distinction entre les composés copulés et les autres (6). Cette hypothèse des types mixtes repose sur la notion des radicaux polybasiques introduit par Williamson, en 1851 ; on comprend que par ces radicaux deux molécules primitivement séparées puissent être réunies en une seule. Williamson avait expliqué par la nature du radical SO^2 comment deux molécules d'eau peuvent s'associer et donner un type condensé ; Kékulé se sert de cette idée pour l'établissement des types mixtes. A ce sujet il s'exprime ainsi : « L'union de plusieurs molécules ne peut s'effectuer que si, par suite de l'introduction

(3) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIII, 39.
(4) *Ibid.*, CII, 239.
(5) Comp. p. 204.
(6) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIV, 129.

d'un radical polyatomique, à la place de deux ou trois atomes d'hydrogène, il se forme une liaison entre ces molécules ». Comme un nombre illimité de molécules hétérogènes peuvent s'unir de cette façon, les combinaisons les plus complexes peuvent rentrer dans les types, et il est inutile d'avoir recours aux corps copulés, comme le fait ressortir Kékulé : « Les combinaisons dites copulées ne sont pas constituées autrement que les autres combinaisons chimiques ; elles peuvent de la même façon être rangées dans des types dont l'hydrogène est remplacé par des radicaux ; au point de vue de leur formation et de leur capacité de saturation elles obéissent aux mêmes lois que toutes les autres combinaisons chimiques ».

Pour mieux faire comprendre la manière de voir de Kekulé, je vais vous citer quelques-unes des formules qu'il propose :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ SO^2 \\ H \end{matrix}\right. O \quad \text{rapporté à} \quad \begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\Big\} O$$

ac. benzene-sulfonique

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ SO^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} \quad \text{rapporté à} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

sulfobenzide

$$\begin{matrix} H \;\; O \\ SO^2\{ \\ \quad\}O \\ SO^2\} \\ H \;\; O \end{matrix} \quad \text{rapporté à} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}$$

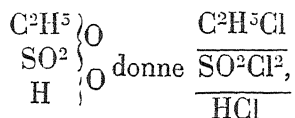
ac. sulfurique de Nordhausen

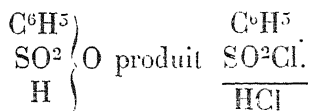
$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ SO^2 \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} SO^2 \end{matrix}\right\}O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \\ \left.C^7H^4O\right\}O \\ SO^2 \\ \left.H\right\}O \end{matrix} \quad \text{rapporté à} \quad \begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \\ H \end{matrix}$$

ac. isethionique sulfate de carbyle ac. sulfobenzoïque

Il est intéressant de voir comment Kékulé emploie la réaction avec le perchlorure de phosphore pour distinguer l'un de l'autre les types H^2 et H^2O. Kékulé fait remarquer que par ce réactif l'oxygène de l'eau est remplacé par deux atomes de chlore, ce qui fait que les molécules correspondant à ce type se

décomposent, tandis que celles qui dérivent du type hydrogène se maintiennent l'acide éthylsulfurique

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \text{ donne } \frac{\frac{C^2H^5Cl}{SO^2Cl^2,}}{HCl}$$

tandis que l'acide benzénesulfonique

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ produit } \frac{\frac{C^6H^5}{SO^2Cl.}}{HCl}$$

C'est par la théorie des types mixtes, conséquence ultime de toute la manière de voir, que le système de Gerhardt a reçu la forme homogène sous laquelle il a dominé pendant plusieurs années toute la chimie organique. Mais après que l'idée des types eût été acceptée, ceux-ci devinrent eux-mêmes inutiles (7). La théorie des types n'était qu'une conception formelle qui perdait toute signification dès qu'on en avait approfondi le contenu. Mais elle avait été nécessaire pour donner le jour aux vues qui se sont développées sur l'atomicité. Parmi les chimistes qui ont le plus contribué à ce développement, il faut citer Williamson, Würtz, Odling, et surtout Kékulé, c'est-à-dire ceux qui avaient pris la plus grande part à l'établissement de la théorie des types. Du reste il a été fait beaucoup dans ce sens à la même époque, aussi bien par des spéculations théoriques que par des recherches expérimentales, par les adversaires de Gerhardt, les successeurs de Berzélius, et avant de vous parler de la théorie de l'atomicité et des vues qui en résultent sur les relations réciproques des atomes, je dois vous faire connaître les efforts de cette école qui a surgi des ruines du système de Berzélius.

Vous me permettrez pour cela de remonter assez loin en arrière et de vous exposer les faits qui, à ce qu'il me semble, nous conduiront des copules de Berzélius jusqu'aux importantes conceptions de Kolbe.

Vers 1830 (8), Marchand avait démontré que les sulfovinates desséchés dans le vide en présence de l'acide sulfurique

(7) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XLIV, 304 ; comp. aussi Hunt, *l. c.*
(8) Pogg., *Ann. der Phys. u. Chem.*, XXVII, 367.

répondent à l'ancienne formule de Serullas (9) : $C^4H^8+2SO^3+MO+H^2O$ (C = 12, S = 32, O = 16). Liebig confirma cette composition (10) et reconnut que l'acide éthylsulfurique est isomère de l'acide iséthionique (11). Mais il trouva une différence essentielle dans la façon dont les deux acides se comportent vis-à-vis de l'hydrate de potasse. Tandis que le premier est transformé par l'ébullition en alcool et sulfate de potasse, le second n'est décomposé que par fusion avec la potasse en formant un sulfate et un sulfite. Cette réaction conduisit Liebig à admettre dans l'acide iséthionique l'acide hyposulfurique. Berzélius, qui acceptait la manière de voir de Liebig, s'en servit pour partager en deux classes (12) les substances formées par action de l'acide sulfurique sur les corps organiques.

Kolbe essaya, en 1844, de concilier avec les idées de Berzélius (13) la pensée ingénieuse de Mitscherlich (14), d'après laquelles les sulfodérivés seraient considérés comme analogues aux acides ordinaires, les premiers étant des combinaisons de l'acide sulfurique et les seconds, des combinaisons de l'acide carbonique. Il s'occupait alors de l'étude du corps, découvert par Berzélius et Marcet (15), qui se forme dans l'action du chlore humide sur le sulfure de carbone. Il établit sa formule CCl^2SO^2 (C = 6, O = 8, S = 16) et le nomma sulfite de chlorure de carbone. Traité par la potasse, ce corps se transforme en hyposulfate de chlorure de carbone (acide trichlorométhylsulfonique), lequel, par la réaction de Melsens (16), c'est-à-dire par l'hydrogène à l'état naissant, se transforme lui-même en hyposulfate de dichloroformyle, de chloroformyle et de formyle. Kolbe considère ces composés comme de l'acide hyposul-

(9) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXXIX, 153 ; XLII, 222 ; Pogg., *Ann. der Phys. u. Chem.*, XV, 20.

(10) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XIII, 28.

(11) Voir p. 123.

(12) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVIII, 1.

(13) *Ibid.*, IX, 39 ; Pogg., *Ann.*, XXXI, 283 ; comp. aussi Mitscherlich, *Lehrbuch*, 3 Aufl., I, 107 et 586.

(14) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 145.

(15) Gilbert, *Ann.*, XLVIII, 161.

(16) Comp. p. 161.

furique copulé au trichloroformyle, au dichloroformyle, au chloroformyle et au formyle ; il les écrit :

$C^2Cl^3 + S^2O^5 + HO$	hyposulfate de chlorure de carbone ;
$C^2HCl^2 + S^2O^5 + HO$	hyposulfate de dichloroformyle ;
$C^2H^2Cl + S^2O^5 + HO$	hyposulfate de chloroformyle ,
$C^2H^3 + S^2O^5 + HO$	hyposulfate de formyle.

De la même façon Kolbe réussit la synthèse de l'acide trichloracétique, en traitant le protochlorure de carbone par le chlore et l'eau à la lumière solaire. Il trouve là une raison d'admettre avec Berzélius l'existence du chlorure de carbone dans l'acide trichloracétique, ce qui donne un appui sérieux à toute sa manière de voir. En même temps, il exprime l'analogie du corps découvert par Dumas et des composés sulfuriques qu'il a préparés, et pour cela il écrit l'acide trichloracétique à la façon de Berzélius : $C^2Cl^3 + C^2O^3 + HO$. Cet acide était un acide oxalique copulé et les autres des acides hyposulfuriques copulés.

Kolbe admet comme Berzélius un remplacement de l'hydrogène par le chlore dans la copule. Si une telle substitution peut se faire sans amener un changement considérable dans les propriétés du composé, cela doit provenir de ce que la nature de la copule n'a qu'une influence secondaire sur le caractère de la combinaison. Kolbe reconnaît là, ce que Berzélius n'a jamais voulu admettre, qu'il adopte un point essentiel de la théorie des substitutions.

Il me paraît nécessaire de remarquer expressément que Kolbe, et aussi Frankland, dont les idées s'harmonisaient alors parfaitement avec celles de Kolbe, comprennent la notion de radical dans son sens primitif. Ils croient à la présence de certains groupes d'atomes dans les combinaisons et sont loin d'admettre avec Gerhardt qu'on puisse supposer différents radicaux dans un même corps. Kolbe, de même que Frankland, se pose le problème de déterminer la constitution des combinaisons, et ces deux chimistes se distinguent ainsi des partisans de la théorie des types, qui à l'exception de Williamson (17), n'écrivent que des formules de réaction ou de transformation.

La supposition de l'existence dans les corps complexes de groupes d'atomes séparés fait naître l'idée d'isoler ces groupes ;

(17) *Journ. of the chem. Soc.*, IV. 350.

aussi nous voyons Kolbe et Frankland occupés dès 1848 à des expériences dont le but était la mise en liberté des radicaux (18), et Kolbe tout particulièrement trouve extrêmement désirable de décomposer l'acide acétique en ses constituants copulés, le méthyle et l'acide oxalique. A l'aide du courant électrique il réussit au moins à obtenir un des radicaux (19) ; par l'action de cet agent, l'acide acétique se scinde en méthyle et acide carbonique. Selon Kolbe, la réaction se fait de telle sorte que les corps copulés se séparent d'abord et qu'ensuite l'acide oxalique se transforme en acide carbonique aux dépens de l'eau, ce qui semblerait justifié par le dégagement simultané de l'hydrogène.

Ces vues de Kolbe et de Frankland paraissent trouver un appui dans la production du cyanure de méthyle, réalisée peu auparavant par Dumas en chauffant l'acétate d'ammoniaque avec l'anhydride phosphorique (20), et dans la transformation des nitriles en les acides correspondants effectuées par Frankland et Kolbe (21).

La mise en liberté de l'éthyle par Frankland, par l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle, parut à ce chimiste devoir enlever tous les doutes sur l'exactitude de la manière de voir qu'il partageait avec Kolbe. La théorie de l'éthyle, dans la forme où elle avait été exprimée par Liebig en 1835, devait, selon lui, reprendre sa place d'autrefois · « La mise en liberté des radicaux composés fournissait une preuve complète et satisfaisante de l'exactitude de cette théorie (23) ».

Cette série de recherches effectuée entre 1844 et 1850 réhabilita la théorie des copules. Si provisoirement elle ne paraissait justifiée par les réactions que pour une petite classe de composés, c'était du moins pour les combinaisons les plus importantes, pour celles qui avaient servi à Berzélius dans l'édification de ses théories. L'expérience avait montré que l'hypothèse du méthyle dans l'acide acétique, du chlorure de carbone dans

(18) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 271.

(19) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 257.

(20) *Compt.-rend.*, XXV, 383 et 473 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIV, 332.

(21) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 288.

(22) *Ibid.*, LXXI, 171.

(23) *Ibid.*, LXXIV, 63.

l'acide trichloracétique, de l'éthyle dans l'alcool, etc., était fondée, et bientôt il devint évident que la voie suivie par Kolbe et Frankland pouvait conduire à de nombreuses et brillantes découvertes.

En cherchant à isoler l'éthyle de l'iodure d'éthyle. Frankland découvrit le zinc-éthyle (24), corps présentant le plus grand intérêt par ses propriétés physiques et chimiques. Depuis la découverte de ce composé, les efforts d'un grand nombre de chimistes eurent pour but de le faire servir à diverses formations synthétiques (25), et bien que toutes les espérances ne furent pas réalisées, il est peu de corps de la chimie organique qui fussent à cette époque utilisés dans autant de recherches. A la découverte du zinc-éthyle se rattache la préparation des autres radicaux organo-métalliques ; la découverte du tellure-éthyle est due à Wœhler (26) ; les combinaisons contenant de l'antimoine ont été trouvées par Lœwig et Schweitzer (27) ; les combinaisons de l'étain et des groupes carbonés ont été obtenues par Frankland (28) et en même temps par Lœwig (29); le mercure-éthyle a été préparé par Frankland (30), l'aluminium-éthyle par Cahours (31), mais étudié seulement par Buckton et Odling (32). D'une grande importance aussi fut la découverte du potassium-éthyle et du sodium-éthyle par Wanklyn (33), ainsi que celle du silicium-éthyle par Friedel et Crafts (34).

C'est à dessein que je fais ressortir ces combinaisons, car elles

(24) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXI, 213.

(25) Pébal et Freund, *Ann. der Chem. u. Pharm*, CXVIII, 1 ; Wurtz, *Compt.-rend.*, LIV, 387, Rieth et Beilstein, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 242 ; CXXVI, 241, Alexéiff et Beilstein, *Compt.-rend.*, LVIII, 171 ; Butlerof, *Zeitschr. f. Chem.*, 1864, 384 et 702 ; Friedel et Ladenburg, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXLII, 310 ; Lieben, *ibid.*, CXLVI, 180, etc

(26) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXV, 111 et LXXXIV, 69.

(27) *Ibid.*, LXXV, 315.

(28) *Ibid.*, LXXXV, 332.

(29) *Ibid.*, LXXXIV, 308

(30) *Ibid.*, LXXVII, 224.

(31) *Ann. de Chem. et Phys.*, (3), LVIII, 20.

(32) *Proceed Roy. Soc.*, XIV, 19.

(33) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CVIII, 67

(34) *Compt.-rend.*, LVI, 590 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), XIX, 334.

ont exercé une influence décisive sur le développement ultérieur de la théorie des radicaux copulés. Kolbe est le premier qui ait interprété d'une façon exacte le cacodyle ; il le nomme méthyle copulée à l'arsenic $AsCH^3$ (C = 6) (35) ; bien que nous n'employons plus aujourd'hui le mot « copulé » nous sommes restés fidèles à l'idée, et la représentation que nous nous faisons aujourd'hui de la liaison du métal avec le radical n'est pas très différente de celle de Kolbe.

Kolbe applique une manière de voir analogue à toutes les combinaisons organiques ; toutes contiennent des radicaux copulés, et principalement des radicaux copulés au carbone. Ainsi il admet dans l'acide acétique et les composés qui en dérivent le radical $\widehat{C\text{-}C^2H^3}$, qu'à l'exemple de Liebig il nomme acétyle (36), et il écrit :

$(C^2H^3)\widehat{C^2}O,HO$	Aldéhyde,
$(C^2H^3)\widehat{C^2}O^3,HO$	Acide acétique
$(C^2H^3)\widehat{C^2}Cl^3$	Chlorure d'acétyle de Regnault (37),
$(C^2H^3)\widehat{C^2}\begin{cases}O^2\\NH^2\end{cases}$	Acétamide (C = 6, O = 8),

Bien que la formule de l'acide acétique ne diffère pas essentiellement de celle qui avait été proposée par Berzélius, il y a dans les conceptions qui sont à la base de ces symboles beaucoup de neuf et d'utile. Ainsi, par exemple, Kolbe fait observer que les quatre équivalents de carbone contenus dans l'acide acétique (équivalent dans le sens de Gmelin) n'ont pas la même valeur, deux d'entre eux y sont à l'état de méthyle, tandis que les deux autres forment le point d'attaque pour l'affinité de l'oxygène.

De la formule de l'acide acétique, on dérive celles des autres acides gras en remplaçant le méthyle par l'éthyle, le propyle, l'amyle, etc. ; dans l'acide benzoïque, le radical phényle tient la place du méthyle dans l'acide acétique ; en général Kolbe utilise comme Gerhardt ce qu'on nomme les radicaux homologues et isologues, qu'il considère comme des groupes équivalents entre eux.

Kolbe suppose le radical éthyle dans l'alcool qu'il écrit com-

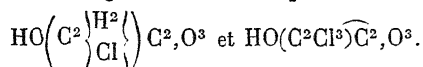
(35) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 211 et LXXVI, 1.

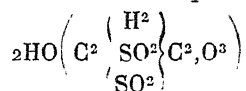
(36) Voir p. 129.

(37) *Ann. de Chim. et Phys.*, LXIX, 151.

me Liebig, mais avec d'autres poids atomiques $(C^4H^5)O,HO$; par oxydation l'alcool se décompose en C^2H^3 et C^2H^2, mais ce dernier se transforme en outre en C^2O^2. Cette explication est compliquée, en comparaison de celle de Williamson ; cependant elle a conduit plus tard à des conclusions importantes (voir même leçon).

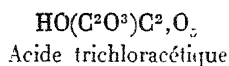
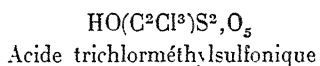
Kolbe représentait l'acide monochloracétique de Leblanc (38) et l'acide trichloracétique de Dumas par :

$$HO\left(C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl\end{matrix}\right\}\right)C^2,O^3 \text{ et } HO(C^2Cl^3)\widehat{C^2},O^3.$$

Les symboles deviennent bien plus complexes pour les produits formés par l'action de l'acide sulfurique sur les acides organiques ; les formules se rapprochent de celles qui ont été introduites par Dumas et Piria pour les « acides conjugués » (39); ainsi, par exemple, l'acide sulfoacétique s'écrit :

$$2HO\left(C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\SO^2\\SO^2\end{matrix}\right\}C^2,O^3\right)$$

Kolbe n'est pas encore fixé s'il doit ou non admettre l'existence des acides bibasiques ; c'est pourquoi il conserve les anciennes formules ; par suite, l'acide oxalique est HO,C^2O^3 ; l'acide succinique est $HO,(C^2H^2)C^2O^3$.

Il est à remarquer que Kolbe admet des radicaux oxygénés dans les acides anisique et salicylique et que sur ce point il se sépare de Berzélius.

Outre les radicaux métalliques et carbonés copulés, Kolbe connaît encore les radicaux sulfurés, et en cela est maintenue l'analogie que nous avons indiquée entre les acides ordinaires et les sulfo-acides. Par exemple :

$HO(C^2Cl^3)S^2,O_5$	$HO(C^2O^3)C^2,O_3$
Acide trichlorméthylsulfonique	Acide trichloracétique

Le mémoire de Kolbe dont nous venons de nous occuper contient la base complète d'un système chimique dont je ne puis vous donner que la partie essentielle. L'auteur cherche à maintenir la théorie des radicaux, mais celle-ci a déjà subi des modifications profondes. Il faut maintenant admettre la faculté de substitution, ce qui les fait sortir de leur situation exception-

(38) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), X, 212.

(39) *Ann der Chem. u. Pharm.* XLIV, 66.

nelle ; en outre on a ajouté les radicaux copulés, qui, à la vérité, n'ont jamais été définis d'une façon précise.

Kolbe veut sauver la théorie électrochimique, mais ici encore il est obligé de faire des concessions essentielles aux adversaires de Berzélius ; il faut qu'il y ait opposition au point de vue électrique entre les constituants d'un composé, mais il reste indécis lequel de ces constituants est positif ou négatif, précisément parce que Kolbe admet que le même élément peut avoir des propriétés électrochimiques différentes, hypothèse qui serait justifiée par l'existence des états allotropiques des éléments. Mais la proposition concédée par Kolbe était en quelque sorte le point essentiel de la discussion, de sorte que de nouveau il devint évident que la théorie de Berzélius ne pouvait se maintenir dans sa forme primitive.

En dehors de Frankland, Kolbe n'eût que peu de partisans notables, et lorsque le premier, en 1852, introduisit des changements essentiels dans la théorie des copules, Kolbe, pour rendre compte des faits, ne peut faire autrement que de modifier ses idées. Les nouvelles hypothèses qu'il établit se rapprochent déjà beaucoup de la conception des types, bien qu'il conserve un mode d'expression et de notation qui lui est particulier. Sous le rapport des principes fondamentaux, le système de Kolbe est en retard sur celui de Gerhardt, surtout en ce sens qu'il ne contient pas la distinction de l'atome, de la molécule et de l'équivalent ; toutefois il présente sur lui certains avantages, que je trouve surtout dans la plus grande importance qu'on attribue aux formules et dans la division des radicaux carbonés en radicaux plus simples.

Je viens de faire remarquer que suivant la manière de voir de Kolbe le radical (ou l'élément) copulé n'a qu'une influence secondaire sur la nature de la combinaison ; Frankland attaque cette proposition en 1852 (40) et réussit à convaincre Kolbe de son inconsistance.

Frankland justifie ses vues principalement par l'examen des radicaux métalliques. Dans la copulation de l'arsenic avec le méthyle, le premier, selon Frankland, change sa capacité de saturation : tandis qu'à l'état libre il peut s'unir à cinq atomes d'oxygène, on trouve que le plus haut degré d'oxydation du cacodyle ne correspond qu'à trois atomes d'oxygène. Les autres

(40) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 330.

composés organo-métalliques donnent lieu à des remarques analogues, et Frankland se trouve amené aux importantes réflexions suivantes (41) : « Si l'on considère les formules des composés inorganiques, un observateur même superficiel perçoit la symétrie qui règne dans ces formules. En particulier, les composés de l'azote, du phosphore, de l'antimoine et de l'arsenic montrent la tendance que possèdent ces éléments à former des combinaisons contenant trois ou cinq équivalents d'autres éléments, et c'est suivant ces rapports que les affinités de ces corps sont le mieux satisfaites. — Ainsi nous avons dans le rapport de 1 à 3, en équivalents, les composés NO^3, NH^3, NI^3, NS^3, PO^3, PH^3, PCl^3, SbO^3, $SbCl^3$, AsH^3, AsO^3, $AsCl^3$, etc., et dans le rapport de 1 à 5 équivalents, les composés NO^5, NH^4O, NH^4I, PO^5, PH^4I, etc.

« Sans vouloir faire aucune hypothèse sur la cause d'une telle harmonie dans le groupement des atomes, il ressort clairement des exemples indiqués qu'il y a là une véritable loi et que l'*affinité de l'atome des éléments indiqués est toujours satisfaite par le même nombre d'atomes des éléments qui s'y combinent, quel que soit le caractère chimique de ces derniers.* C'est probablement la perception de cette régularité dans les groupes organiques complexes qui a porté Dumas et Laurent à l'établissement de la théorie des types, et si ces chimistes éminents n'avaient pas étendu leur manière de voir au delà des limites dans lesquelles les faits alors connus lui donnaient un appui, s'ils n'avaient pas admis que les propriétés d'une combinaison organique ne dépendent que de la position et non de la nature des atomes particuliers, il n'est pas douteux que cette théorie aurait contribué beaucoup plus qu'elle ne l'a fait au développement de la science. Une telle admission n'était possible qu'à une époque où les faits sur lesquels elle se fondait n'étaient que peu nombreux et imparfaitement connus, mais comme l'étude des phénomènes de substitution continua ses progrès, cette hypothèse devint intenable, et les principes fondamentaux de la théorie électrochimique revinrent en faveur. La formation et l'étude des combinaisons organiques contenant des métaux promet d'aider à une conciliation entre les deux théories qui ont si longtemps séparé les chimistes en deux

(41) *Ibid.*, LXXXV, 368 (1853).

camps et avaient à la légère été jugées comme incompatibles ; *car s'il est clair qu'il existe certains types de séries de combinaisons, il n'est pas moins évident que la nature d'une substance qu'on fait dériver d'un type original dépend essentiellement du caractère électrochimique des atomes composants et non pas seulement de la position relative de ces atomes* ». Enfin il fait encore observer que (42) « la stibéthine est un remarquable exemple de la règle mentionnée sur la symétrie des formules des combinaisons, et qu'elle montre la formation d'un groupe pentatomique au moyen d'un groupe triatomique, en s'unissant à deux atomes de caractères chimiques semblables ou opposés ».

Frankland a ainsi abandonné l'idée des copules ; il considère maintenant le cacodyle comme du sulfure d'arsenic dans lequel deux atomes de soufre sont remplacés par deux groupes de méthyle ; il admet la théorie des types, quoique sous une forme un peu différente, et je ne puis être entièrement de son avis quand il croit se distinguer essentiellement des partisans avoués de cette théorie parce qu'il n'admet pas comme eux « que les propriétés d'une combinaison ne dépendent que de la position et non de la nature des atomes isolés ». Depuis les recherches de Hofmann (43) sur les bases substituées, l'idée de la substitution n'avait plus pour Laurent lui-même le sens absolu qu'il lui avait autrefois attribué (44). Les éthers chlorés déjà préparés par A. Malaguti (45) ne pouvaient en aucune façon concorder avec une complète invariabilité du type, et lorsque Williamson ramène l'éther, l'alcool, l'acide acétique au type eau, il est évident que le mot est employé plutôt dans le sens de type mécanique que de type chimique.

Par ce mémoire de Frankland un premier pas était fait pour rapprocher les deux écoles jusqu'alors séparées, et la voie était ouverte qui devait conduire à un accord entre les partis. Cet accord entraîna la fusion des idées, d'où devait naître la théorie de la valence. Pour les partisans de la théorie des types, la conversion de Frankland était un profit, car il leur apporta des idées nouvelles qu'ils surent parfaitement utiliser. Je ne veux

(42) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 371.
(43) *Ibid.*, LIII, 1.
(44) *Compt.-rend.* par Laurent et Gerhardt, 1845.
(45) *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), LXX, 338 ; LXXI, 392.

pas cependant prétendre qu'ils n'auraient pu par eux-mêmes franchir le dernier pas, la distinction des atomes d'après leur valence ; comme cette évolution se fit réellement, il est difficile de méconnaître l'influence de Kolbe et surtout de Frankland sur les représentants de l'école de Gerhardt-Williamson (Wurtz, Kékulé, Odling). Les deux manières de voir étaient nécessaires pour arriver à donner aux formules le sens qu'elles ont acquis, d'autant plus que Williamson, le seul qui à cette époque voulait écrire autre chose que des formules de transformation, se tint à l'écart du nouveau développement de la chimie.

Il convient de vous exposer maintenant le passage préparé par Frankland de la théorie des copules a une conception des types ; je n'ai pour cela, avant de passer aux idées sur l'atomicité et aux formules de structure, qu'à vous expliquer les vues de Kolbe et à vous montrer quelle a été son influence.

Ce n'était pas pour Kolbe une tâche facile que de suivre Frankland dans la nouvelle évolution de ses idées ; admettre que l'affinité des éléments est toujours saturée par le même nombre d'atomes sans avoir égard au caractère chimique de ceux-ci, c'était abandonner complètement la théorie électrochimique. C'était déclarer que la nature électrochimique des éléments est sans influence sur la formation des combinaisons. Kolbe ne put s'y résoudre de suite (46) ; dans son Traité de chimie, tout en acceptant les prémisses de l'argumentation de Frankland, il cherche par de nouvelles hypothèses à les rattacher aux principes électrochimiques (47), et

(46) Kolbe, *Lehrbuch der Chemie*, 1854, I, 20 et suiv.

(47) Comme document à l'appui de cette proposition que Kolbe a attaquée comme erronée (*Journ. f. prakt. Chemie* (2), XXIII, 365), je citerai le passage suivant du traité de Kolbe, I, 23 : « Frankland a cru devoir conclure que dans le cacodyle, la méthylstibine, le stannéthyle, etc., il y a un véritable remplacement des divers atomes d'oxygène par autant de groupes méthyle ou éthyle, en d'autres termes, que l'acide cacodylique serait de l'acide arsénique où deux atomes de méthyle auraient remplacé deux atomes d'oxygène, et que l'oxyde de stannéthyle doit être considéré comme constitué suivant la formule rationnelle $Sn\begin{matrix}C^4H^5\\O\end{matrix}$, qui exprime qu'un atome d'oxygène a été remplacé par un atome d'éthyle. *Bien qu'on ne puisse accepter cette supposition,* il n'en est pas moins vrai qu'il y a là une certaine régularité. Peut-être faut-il accorder

c'est seulement en 1857 qu'il se convertit aux idées de Frankland (48), qu'il développe et utilise surtout en chimie organique. Il donne un exposé approfondi des vues auxquelles il est arrivé dans un mémoire riche en idées nouvelles, publié en 1859 (49). « Sur la relation entre les combinaisons organiques et inorganiques ».

Frankland avait comparé les radicaux organo-métalliques aux oxydes correspondants ; Kolbe dit maintenant que « les composés organiques sont toujours les descendants de combinaisons inorganiques, dont ils se forment au moins en partie par de simples substitutions ». Développant une pensée autrefois exprimée par Liebig (50), il dérive les composés du carbone de l'acide carbonique, ceux du soufre de l'acide sulfurique. Les bases expérimentales de ces conceptions sont dues en parties à Mitscherlich (51), en partie à lui-même (voir p. 212 et suiv.), en partie à Wanklyn (52), qui avait réussi à former l'acide propionique au moyen du sodium-éthyle et de l'acide carbonique.

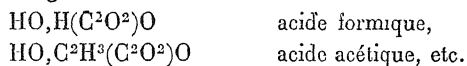
Kolbe emploie alors, et il le fait même longtemps encore, les poids atomiques ou équivalents de Gmelin, bien qu'il adopte pour la plupart des composés des grandeurs moléculaires conformes aux déterminations de Gerhardt, Laurent et Williamson. En conséquence il écrit l'acide carbonique C^2O^4, et de

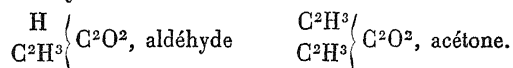
quelque considération à cette circonstance que, comme on sait, ce sont les éléments voisins du potassium dans la série suivant les tensions électrochimique, comme les métaux alcalins et les métaux des terres alcalines, qui ne s'unissent à l'oxygène que dans un petit nombre de proportions, tandis que les éléments qui sont du côté opposé, comme le chlore, le soufre, l'azote, le phosphore, etc., peuvent prendre de l'oxygène suivant de nombreuses proportions. Si donc un de ces éléments, par suite de la copulation avec l'hydrogène ou avec un radical d'un alcool, se rapproche davantage du potassium au point de vue de son caractère électrochimique et de ses affinités, on trouverait peut-être moins surprenante, par suite de son déplacement dans la série suivant les tensions électrochimiques, la propriété qu'il a de ne plus s'unir qu'à un nombre moindre d'atomes d'oxygène, sans qu'on puisse toutefois expliquer pourquoi les nombres des atomes de copule et d'oxygène fassent un total régulier et déterminé ».

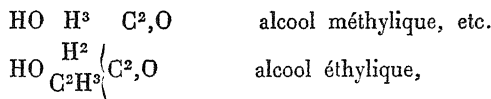
(48) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CI, 257.
(49) *Ibid.*, CXIII, 293.
(50) *Ibid.*, LVIII, 337.
(51) *Ibid.* IX, 39.
(52) *Ibid.*, CVII, 125.

cet anhydride il semble faire dériver les combinaisons organiques, comme les acides, les aldéhydes, les alcools, etc. Je dis « il semble », parce que, ainsi que je le montrerai par la suite, il n'en est pas réellement ainsi, mais pour le moment je vous exposerai le système de Kolbe dans la forme employée par son auteur.

Dans l'acide carbonique, on distingue les atomes d'oxygène intraradicaux, c'est pourquoi on écrit ce corps $(C^2O^2)O^2$, en considérant l'oxyde de carbone comme le radical de l'acide carbonique. Si l'on y remplace un atome d'oxygène extraradical par de l'hydrogène ou par un radical alcoolique, on obtient la série des acides gras :

$HO,H(C^2O^2)O$ acide formique,
$HO,C^2H^3(C^2O^2)O$ acide acétique, etc.

Si le second atome d'oxygène est aussi remplacé par un radical alcoolique, on a une cétone ; s'il l'est par l'hydrogène, on a un aldéhyde :

$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^3\end{matrix}\right\} C^2O^2$, aldéhyde $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} C^2O^2$, acétone.

Remplaçant trois atomes d'oxygène par trois atomes d'hydrogène ou par deux atomes d'hydrogène et un radical on obtient les alcools :

$HO\ H^3\ C^2,O$ alcool méthylique, etc.
$HO \left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\} C^2,O$ alcool éthylique,

Si l'on examine de près ce mode de dérivation on voit que le procédé de Kolbe n'est pas entièrement justifié. Par substitution d'un atome d'hydrogène à un atome d'oxygène de l'acide carbonique, il se forme HC^2O^3, et non l'acide formique. Kolbe a emprunté aux dualistes l'habitude abusive tantôt d'ajouter HO, tantôt de le laisser de côté. Sans doute, il a une raison d'agir ainsi, car pour lui la basicité d'une combinaison (et par conséquent le nombre de HO) est déterminée par le nombre des atomes d'oxygène extraradicaux ; ainsi l'acide nitrique est monobasique, parce qu'il est $(NO^4)O$; l'acide sulfurique est bibasique parce qu'il contient deux atomes d'oxygène extraradicaux : $(S^2O^4)O^2$; l'acide phosphorique est tribasique : $(PO^2)O^3$.

Comme, d'après cette manière de voir, chaque atome d'oxygène en dehors du radical entraîne avec lui une fois HO, c'est

toujours $O + OH = O^2H$ qui est remplacé lorsque Kolbe parle du remplacement de l'atome d'oxygène. Ainsi comprise, cette conception est parfaitement logique. C'est donc de l'hydrate hypothétique de l'acide carbonique $2HO, (C^2O^2)O^2$ qu'il faut partir.

Par remplacement de :

O^2H par H	on obtient $HO,H(C^2O^2)O$ ac. form
O^2H par C^2H^3	on obtient $HO,(C^2H^3)(C^2O^2)O$ ac acét.
$2O^2H$ par H^2	on obtient $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} C^2O^2$ aldéhyde form.
$2O^2H$ par $(C^2H^3)^2$	on obtient $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} C^2O^2$ acétone,
O^2H par H et O^2 par H^2	on obtient HO,H^3C^2,O alc méthyl.
O^2H par C^2H^3 et O^2 par H^2,	on obtient $HO, \left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\} C^2,O$ alc. éth.

Dans le passage des alcools aux acides correspondants, les deux atomes d'hydrogène sont de nouveau remplacés par des quantités équivalentes d'oxygène. L'idée de Kolbe est maintenant plus précise que celle de Williamson. Tandis que celui-ci admet le passage du radical C^2H^5 ($C = 12$) à l'état de C^2H^3O, suivant Kolbe c'est de $C^2 \left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^3\end{matrix}\right.$ que se forme $C^2O^2C^2H^3$. La différence est essentielle et conduit Kolbe à la prognose d'une classe d'alcools, qu'il annonce en ces termes (53) : Si l'on examine les formules par lesquelles j'ai exprimé la composition de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'alcool correspondants :

$HO(C^2H^3)(C^2O^2)O$	ac. acétique
$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} C^2O^2$,	aldéhyde,
$OH \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right\} C^2O$,	alcool,

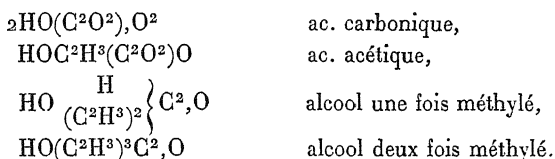
on comprend à première vue comment, des cinq atomes d'hydrogène de l'oxyde d'éthyle contenu dans l'alcool, il n'y en ait que deux de remplacés lors de l'oxydation de ce corps, et seulement un dans l'aldéhyde. Ce sont seulement les atomes d'hydrogène indépendants qui dans l'alcool et l'aldéhyde sont soumis aux influences oxydantes et offrent à l'oxygène un point d'attaque beaucoup plus accessible que les autres atomes d'hydrogène plus fortement unis dans le radical méthyle.

(53) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXIII, 305, 1860.

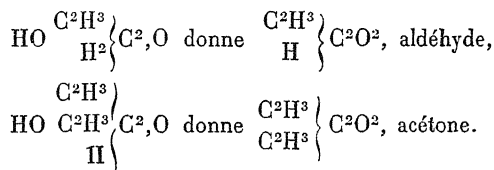
« Cette image de la constitution chimique des alcools nous ouvre la perspective de la découverte d'une nouvelle classe de corps qui, très voisins des alcools par leur composition, doivent avoir avec eux des propriétés communes, mais s'en distinguent nettement sur certains points essentiels ».

Ces nouveaux corps peuvent aussi s'obtenir par des substitutions dans l'acide carbonique ou dans les acides gras.

On a :

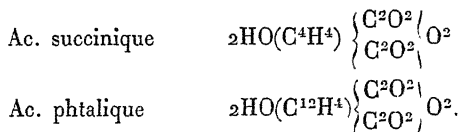
$2HO(C^2O^2),O^2$	ac. carbonique,
$HOC^2H^3(C^2O^2)O$	ac. acétique,
$HO\left.\begin{matrix}H\\(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}C^2,O$	alcool une fois méthylé,
$HO(C^2H^3)^3C^2,O$	alcool deux fois méthylé.

Kolbe va jusqu'à prédire les propriétés chimiques de ces corps hypothétiques ; d'après lui, l'alcool une fois méthylé doit fournir de l'acétone par oxydation, suivant une réaction analogue à la transformation de l'alcool ordinaire en aldéhyde :

$$HO\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right\}C^2,O \text{ donne } \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}C^2O^2, \text{ aldéhyde,}$$

$$HO\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}C^2,O \text{ donne } \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}C^2O^2, \text{ acétone.}$$

Ces prévisions se sont vérifiées de la façon la plus éclatante et ont ainsi exercé une influence décisive sur les considérations concernant la constitution des corps composés ; c'est pourquoi j'y reviendrai dans la leçon suivante.

L'existence des acides polybasiques est maintenant admise par Kolbe ; selon lui, ils proviennent de deux « atomes » d'acide carbonique par la substitution à deux oxygènes extraradicaux (par conséquent à deux fois O^2H) de radicaux diatomiques comme l'éthylène, le phénylène, etc. (54).

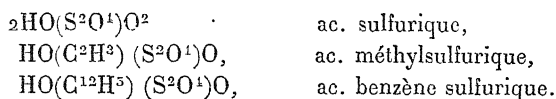
Tels sont :

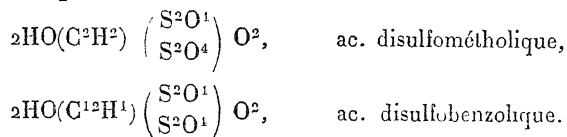
Ac. succinique	$2HO(C^4H^4)\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right\}O^2$
Ac. phtalique	$2HO(C^{12}H^4)\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right\}O^2.$

(54) L'hypothèse des radicaux alcooliques polyatomiques n'est pas due à Kolbe, mais bien, comme nous le verrons dans les développements qui suivront, à Williamson et à Wurtz.

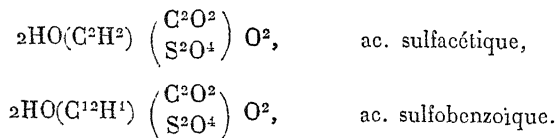
De même les acides tribasiques dérivent de trois atomes d'acide carbonique par la substitution de radicaux trivalents à trois atomes d'oxygène.

Des autres développements des plus intéressants que contient le mémoire de Kolbe, je citerai encore la conception des sulfo-acides, chez lesquels ressort l'analogie déjà indiquée avec les acides carbonés. De même que ceux-ci dérivent de l'acide carbonique, ainsi les autres dérivent de l'acide sulfurique.

On a :

$2HO(S^2O^4)O^2$	ac. sulfurique,
$HO(C^2H^3)(S^2O^4)O$,	ac. méthylsulfurique,
$HO(C^{12}H^5)(S^2O^4)O$,	ac. benzène sulfurique.

Les sulfo-acides bibasiques proviennent de deux atomes d'acide sulfurique :

$2HO(C^2H^2)\begin{pmatrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{pmatrix}O^2$,	ac. disulfométholique,
$2HO(C^{12}H^4)\begin{pmatrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{pmatrix}O^2$,	ac. disulfobenzolique.

Kolbe connaît en outre des acides intermédiaires qui dérivent d'un atome d'acide carbonique et d'un atome d'acide sulfurique ; tels sont les acides sulfacétique et sulfobenzoïque :

$2HO(C^2H^2)\begin{pmatrix} C^2O^2 \\ S^2O^4 \end{pmatrix}O^2$,	ac. sulfacétique,
$2HO(C^{12}H^4)\begin{pmatrix} C^2O^2 \\ S^2O^4 \end{pmatrix}O^2$,	ac. sulfobenzoïque.

Cette conception donne une explication simple de la transformation observée par Buckton et Hofmann de l'acide sulfacétique et particulièrement de l'acétonitrile en acide disulfométholique, lorsqu'on traite ces corps par l'acide sulfurique (55) ; C^2O^2 est alors remplacé par S^2O^4.

Je ne puis vous parler de tous les autres points de cet important mémoire, mais je vous en conseillerai l'étude, car il est rempli d'idées géniales. Il est vrai qu'il y a aussi des vues auxquelles je ne puis me ranger ; ainsi, par exemple, Kolbe n'a pas saisi l'idée de la polyatomicité de la même façon que

(55) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, C, 129 ; *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XLIX, 497.

Williamson l'avait établie, sans quoi il n'aurait pu demander pourquoi il n'existe pas aussi des acides aminiques avec un radical monobasique, si, comme Gerhardt et Kékulé, on les rapporte au type $NH^3 + H^2O$ (56). Il ne s'agit pas ici de discuter si Kolbe n'a pas avant Kékulé reconnu la tétratomicité du carbone. Bien que le premier ait des mérites incontestables dans l'établissement des formules de constitution, ou, comme dit Boutlerof, des formules de structure, sa part dans le développement des idées sur l'atomicité (valence) des éléments et des radicaux n'est pas très importante ; et cela, je crois, parce qu'il n'a pas fait de distinction entre l'atome, la molécule et l'équivalent et que, comme il ressort de ce qui vient d'être dit, il n'avait pas encore saisi l'idée de la liaison des groupes par des radicaux polyatomiques.

La théorie de la valence pouvait et devait s'établir dès qu'on distinguait l'atome de l'équivalent. Si les atomes n'étaient pas de même valeur, la question de la valeur de l'un par rapport à l'autre devait se poser. Ceux qui ont d'abord séparé les deux notions ont fait le premier pas dans les considérations sur l'atomicité, et en cela il faut citer Dumas, Liebig et Laurent. En même temps que les phénomènes de substitution montraient les valeurs différentes des éléments, la théorie des acides polybasiques conduisait à la notion des radicaux polyatomiques ; ces deux idées sont longtemps en présence sans que l'une influe sur l'autre d'une manière sensible, jusqu'à ce que par les efforts de Kékulé la fusion s'opère, c'est-à-dire que la valence des radicaux s'explique par celle des éléments.

Nous avons déjà vu dans la dernière leçon (57), comment Williamson avait établi la notion des radicaux polyatomiques. Il s'en servit pour expliquer l'existence de combinaisons chimiques, puisque, d'après lui, les radicaux polybasiques possèdent la propriété de maintenir unis entre eux plusieurs groupes d'atomes. Peu de personnes comprirent alors le sens exact des paroles de Williamson et moins encore reconnurent l'extension qu'on pouvait donner à son idée. Parmi ceux-ci, ce fut principalement Kékulé dont l'esprit perspicace vit aussitôt la portée des vues de Williamson et qui les utilisa pour l'expli-

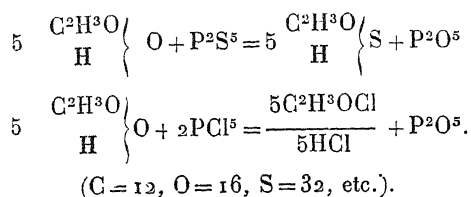
(56) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXIII, 324.
(57) Voir p. 202.

cation de son acide thiacétique qu'il avait découvert en 1853 (58).

Il compare les réactions du chlorure et du sulfure de phosphore sur l'acide acétique en écrivant :

$$5 \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + P^2S^5 = 5 \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} S + P^2O^5$$

$$5 \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + 2PCl^5 = \frac{5C^2H^3OCl}{5HCl} + P^2O^5.$$

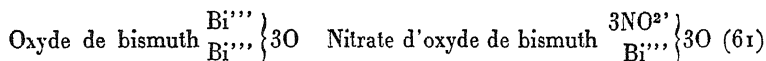
$$(C = 12,\ O = 16,\ S = 32,\ \text{etc.}).$$

A ce sujet il remarque : « Le schéma montre la relation entre les réactions obtenues avec le chlorure et le sulfure de phosphore. On voit, en effet, que la décomposition est essentiellement la même, seulement en employant le chlorure de phosphore le produit se décompose en chlorothyle (C^2H^3OCl) et acide chlorhydrique, tandis que si l'on emploie le sulfure de phosphore les deux groupes restent unis, *parce que la quantité de soufre équivalente à deux atomes de chlore n'est pas divisible* ».

Ces points de vue amenèrent Kékulé à briser une lance pour défendre l'exactitude des « nouveaux poids atomiques » (équivalents de Gerhardt). « Ils sont, » selon Kékulé « une meilleure expression des faits que la notation autrefois en usage. Même si l'on adopte les nouvelles formules en conservant les anciens équivalents, on ne voit pas pourquoi le sulfure de phosphore avec l'alcool produit du mercaptan tandis que le chlorure de phosphore fournit du chlorure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique, (C^4H^5Cl et HCl) ; pourquoi ces deux corps ne restent-ils pas unis comme le sont les deux groupes C^4H^5 et HS, etc. ? — Ce n'est pas seulement une différence dans la notation, mais bien un fait réel, qu'un atome d'eau contient deux atomes d'hydrogène et seulement un atome d'oxygène, et que la quantité de chlore équivalente à un atome indivisible d'oxygène est divisible en deux, tandis que le soufre, comme l'oxygène lui-même est *bibasique*. de sorte qu'un atome de soufre est équivalent à deux atomes de chlore (59) ».

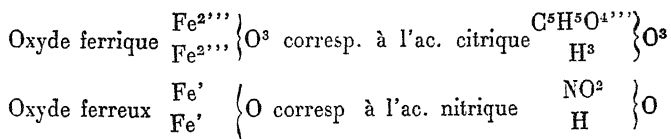
(58) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 309.
(59) *Ibid.*, XC, 314.

Ce qui exerça une grande influence sur le développement de la théorie des radicaux polyatomiques, ce sont les recherches de Frankland sur les radicaux organo-métalliques et ses vues sur la capacité de saturation (voir p. 218) l'intéressant mémoire d'Odling sur les sels, les importants travaux de Berthelot sur la glycérine et ceux de Wurtz sur les glycols. Nous allons les examiner de plus près.

Odling (60) réalise un progrès en appliquant aussi aux métaux l'idée de polybasicité et en introduisant de nouveau les formules moléculaires pour tous les sels, même pour ceux des sesquioxydes, que Gerhardt avait écrits en formules d'équivalents. Il ne rapporte pas seulement, comme Williamson l'avait fait avant lui, les acides polyatomiques aux types condensés, mais il connaît aussi des bases polyatomiques, qui peuvent se concevoir de la même façon. Ainsi il écrit, par exemple :

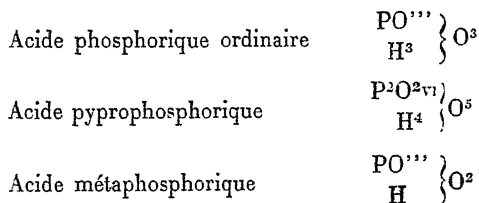
Oxyde de bismuth $\left.\begin{matrix} Bi''' \\ Bi''' \end{matrix}\right\} 3O$ Nitrate d'oxyde de bismuth $\left.\begin{matrix} 3NO^{2}{}' \\ Bi''' \end{matrix}\right\} 3O$ (61)

Les métaux qui, d'après Gerhardt, ont plusieurs poids équivalents, ont à présent plusieurs atomicités ; par exemple, Odling connaît le fer monoatomique et le fer triatomique, l'étain monoatomique et l'étain diatomique, d'où il obtient les formules :

Oxyde ferrique $\left.\begin{matrix} Fe^{2}{}''' \\ Fe^{2}{}''' \end{matrix}\right\} O^{3}$ corresp. à l'ac. citrique $\left.\begin{matrix} C^{5}H^{5}O^{4}{}''' \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{3}$

Oxyde ferreux $\left.\begin{matrix} Fe' \\ Fe' \end{matrix}\right\} O$ corresp à l'ac. nitrique $\left.\begin{matrix} NO^{2} \\ H \end{matrix}\right\} O$

Sa conception des acides du phosphore est aussi intéressante, il écrit :

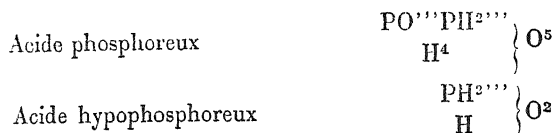
Acide phosphorique ordinaire $\left.\begin{matrix} PO''' \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{3}$

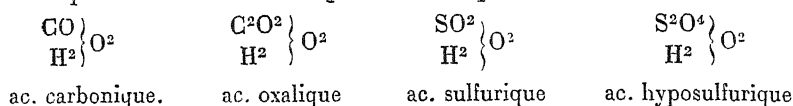
Acide pyprophosphorique $\left.\begin{matrix} P^{2}O^{2}{}^{VI} \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{5}$

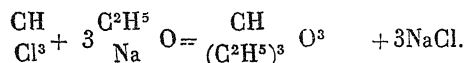
Acide métaphosphorique $\left.\begin{matrix} PO''' \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$

(60) *Journ. of the Chem. Soc.*, VII, 1, 1854.

(61) ODLING indique l'atomicité par des petits traits placés au-dessus et à droite des symboles.

Acide phosphoreux $\left.\begin{matrix} PO'''PH^{2'''} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5$

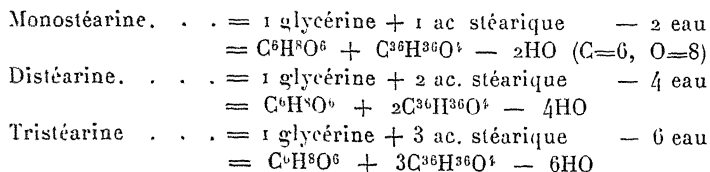
Acide hypophosphoreux $\left.\begin{matrix} PH^{2'''} \\ H \end{matrix}\right\} O^2$

D'après Odling, l'acide phosphoreux a avec l'acide pyrophosphorique la même relation que l'acide hypophosphoreux avec l'acide métaphosphorique. On trouve un rapport analogue entre l'acide hyposulfurique et l'acide sulfurique, d'une part, et l'acide oxalique et l'acide carbonique, d'autre part :

$\left.\begin{matrix} CO \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$
ac. carbonique.	ac. oxalique	ac. sulfurique	ac. hyposulfurique

A peu près à la même époque, un élève de Williamson, Kay (62), publia, évidemment à l'instigation de son maître, un travail qui mérite notre attention. Par action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme, il avait obtenu un éther auquel il donna le nom d'éther formique tribasique et qui était formé selon la réaction

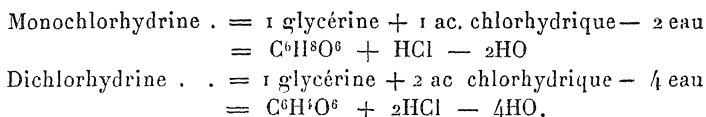
$$\begin{matrix} CH \\ Cl^3 \end{matrix} + 3 \begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix} O = \begin{matrix} CH \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix} O^3 \quad + 3NaCl.$$

A cette occasion Williamson fait remarquer d'une façon expresse que les résidus de trois molécules d'alcool sont reliés ensemble par le radical trivalent CH. C'est le premier exemple d'un radical hydrocarboné polyatomique ; bientôt on devait voir combien cette conception était précieuse. Berthelot, occupé alors de son étude sur la glycérine, étude qui était terminée dans ses parties essentielles en 1854 (63), trouva ce résultat important que la glycérine peut s'unir aux acides suivant trois proportions différentes. Ainsi il avait :

Monostéarine. . . = 1 glycérine + 1 ac stéarique — 2 eau
= $C^6H^8O^6 + C^{36}H^{36}O^4 - 2HO$ ($C=6$, $O=8$)

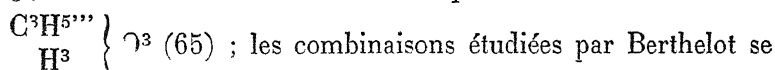
Distéarine. . . . = 1 glycérine + 2 ac. stéarique — 4 eau
= $C^6H^8O^6 + 2C^{36}H^{36}O^4 - 4HO$

Tristéarine . . . = 1 glycérine + 3 ac. stéarique — 6 eau
= $C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 6HO$

(62) *Proceed. Roy. Soc.*, VII, 135.

(63) *Compt.-rend.*, XXXVIII, 668 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XLI, 216.

Monochlorhydrine . = 1 glycérine + 1 ac. chlorhydrique — 2 eau
= $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$
Dichlorhydrine . . = 1 glycérine + 2 ac chlorhydrique — 4 eau
= $C^6H^4O^6 + 2HCl - 4HO$.

Berthelot interprète ces faits de la façon suivante :

« Mes expériences démontrent que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. Tandis que ce dernier ne forme qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique forme trois séries différentes de sels neutres : les phosphates normaux, les pyrophosphates et les métaphosphates. Si on décompose ces trois catégories de sels par un acide fort en présence de l'eau on obtient toujours le même acide phosphorique. De même l'alcool ne forme qu'une seule série d'éthers neutres, tandis que la glycérine forme trois séries différentes de combinaisons neutres, qui par leur décomposition en présence de l'eau régénèrent la glycérine ».

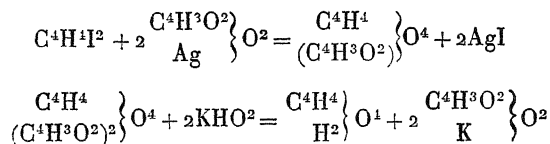
Cette comparaison entre la glycérine et l'acide phosphorique, d'une part, et entre l'alcool et l'acide azotique, d'autre part, est de grande importance, bien qu'elle soit malheureusement un peu troublée par l'introduction des acides pyrophosphorique et métaphosphorique. L'acide orthophosphorique d'Odling (64) n'a ni la même composition ni la même basicité que ces derniers, tandis que dans les éthers de Berthelot, c'est toujours la même glycérine qui y est contenue. Wurtz a été plus heureux dans la conception de ces faits remarquables ; il considère la glycérine comme un alcool triatomique et l'écrit

$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ (65) ; les combinaisons étudiées par Berthelot se forment, d'après Wurtz, par substitution dans cet alcool de radicaux acides à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène ; à ce propos, il fait observer que le groupe monoatomique C^6H^7 devient par perte de H^2 le résidu trivalent C^6H^5 (C = 6, O = 8).

Il ne pouvait échapper à un chercheur génial comme Wurtz, que l'existence d'alcools monoatomiques et triatomiques entraîne nécessairement celle d'atomes diatomiques et il entreprend aussitôt des expériences dont le but était la pré-

(64) *Philos. Mag.* (4), XVIII, 368, 1859.
(65) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XLIII, 492.

paration de tels corps. Selon sa manière de voir il devait supposer dans son alcool encore hypothétique la présence d'un radical diatomique ; le groupe univalent C^6H^7 et le groupe trivalent C^6H^5 donnaient lieu respectivement à la formation d'alcools monoatomique et triatomique ; aux alcools diatomiques devaient donc correspondre les homologues de C^6H^6 (66). Les chlorures et bromures, en partie depuis longtemps connus, parlaient en faveur de cette idée ; il s'agissait maintenant de les convertir en hydrates d'oxydes et le but fût atteint. L'action des hydrates d'oxydes basiques ne répondit pas aux espérances de Wurtz, mais l'expérience qu'il avait acquise lui vint en aide : quatre ans auparavant, il avait découvert une réaction qui lui donna le moyen d'effectuer une semblable transformation (67) ; cette réaction s'était vérifiée depuis dans plusieurs cas (68) et elle devait bientôt apparaître comme une réaction générale. En chauffant l'iodure d'éthylène avec l'acétate d'argent, Wurtz obtint, en effet, un éther acétique qui, décomposé par un alcali, fournissait l'alcool cherché :

$$C^4H^4I^2 + 2\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ Ag\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\ (C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^4 + 2AgI$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\ (C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2KHO^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ K\end{matrix}\right\}O^2$$

C'est ainsi que Wurtz obtint le premier alcool diatomique, le glycol (69) ; il fut bien récompensé des efforts qu'il avait déployés dans cette recherche difficile, car rarement la découverte d'un seul corps a exercé une telle influence sur le développement de la chimie ; rarement une combinaison a provoqué comme le glycol une telle série de recherches belles et utiles. Permettez-moi de justifier cette assertion en vous citant les composés qui ont avec le glycol les relations les plus proches.

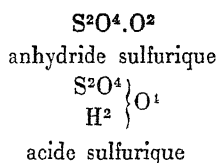
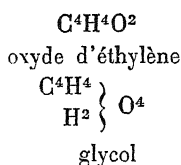
(66) Comp. ODLING, *Journ. of the royal Inst.*, 1855.

(67) *Compt.-rend.*, XXXV, 310 ; XXXIX, 335 ; *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XLII, 129.

(68) ZININ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCVI, 361 ; CAHOURS et HOFMANN, C, 356.

(69) *Compt.-rend.*, XLIII, 199, 1856 ; comp. aussi XLIII, 478 ; XLV, 306 ; XLVI, 244 ; XLVII, 436 ;

Par oxydation du glycol, Wurtz obtint l'acide glycolique et l'acide oxalique (70). Le premier était identique avec le corps que Horsford avait préparé dix ans auparavant au moyen du glycocolle (71) et dont la nature a été indiqué par Strecker (72). Tout à fait de la même façon l'acide lactique prend naissance du propylglycol (73) ; Wurtz a établi sa formule $\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$, en le considérant, de même que l'acide glycolique, comme un acide bibasique (74). D'une grande importance fut aussi la découverte de l'oxyde d'éthylène et celle des alcools polyéthyléniques. Traitant par une lessive de potasse la chlorhydrine du glycol $\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$ (75) formée par action de l'acide chlorhydrique sur le glycol, Wurtz obtint l'éther de l'alcool diatomique, qui est à celui-ci ce que l'anhydride de l'acide sulfurique est à l'acide lui-même :

$C^4H^4O^2$ oxyde d'éthylène	$S^2O^4.O^2$ anhydride sulfurique
$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ glycol	$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ acide sulfurique

En chauffant l'oxyde d'éthylène avec le glycol, Wurtz prépara ensuite les alcools polyéthyléniques (76), que Lourenço avait obtenus peu auparavant au moyen du glycol et du bromure d'éthylène (77). L'importance de ces corps s'accrut par les acides qui s'en forment par oxydation (78) ; c'étaient d'excellents exemples de la formation de substances suivant des types condensés, comme Wurtz sut les utiliser plus tard pour

(70) *Compt. rend.*, XLIV, 1306.
(71) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LX, 1.
(72) *Ibid.*, LXVIII, 55 ; comp. SOCOLOFF et STRECKER, LXXX, 38.
(73) *Compt.-rend.*, XLVI, 1228.
(74) STRECKER avait pris la formule de l'acide lactique deux fois plus grande (*Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXXI, 247)
(75) *Compt.-rend.*, XLVIII, 101 ; XLIX, 813 ; L, 1195 ; LIV, 277.
(76) *Ibid.*, XLIX, 813.
(77) *Ibid*, XLIX, 619.
(78) *Ann. de Chim. et Phys.* (3) LXIX, 317.

l'explication des silicates (79). Enfin, à l'aide de l'ammoniaque et de ses analogues, Wurtz obtint de l'oxyde d'éthylène des bases oxygénées (80), corps qui ont acquis un grand intérêt par la synthèse de la névrine au moyen de la chlorhydrine du glycol et de la triméthylamine (81).

La conception de l'éthylène comme radical diatomique fournit à Hofmann (82) le moyen d'interpréter correctement les bases préparées par Cloez en 1853 (83). Ces bases apparurent comme des corps qu'on peut dériver de deux molécules d'ammoniaque et qui sont par conséquent au glycol ce qu'est l'éthylamine à l'ammoniaque. Par une étude plus approfondie de ces substances (84), Hofmann a pu fournir de nouvelles preuves de l'exactitude de la théorie des radicaux polyatomiques et tracer la voie qui conduit à une conception nette des combinaisons métallo-ammoniques si complexes.

Il serait injuste de terminer ces considérations sans parler des droits de H. L. Buff au sujet de la découverte de la diatomicité de l'éthylène. Plusieurs mois avant la première publication de Wurtz sur le glycol, Buff avait, dans une communication préliminaire, puis dans un mémoire présenté à la Société Royale de Londres, cherché à démontrer la nature diatomique des hydrocarbures C^nH^n $(C = 6)$ (85). En traitant le chlorure d'éthylène par le sulfocyanate de potassium il avait obtenu un corps, de formule $C^4H^4Cy^2S^4$ qui par oxydation au moyen de l'acide nitrique donnait un composé identique à l'acide disulféth°olique de Buckton et Hofmann (82), pour lequel Buff propose le nom d'acide éthylène sulfureux et qu'il formule :

(79) *Répert. de chim. pure,* II, 449 ; comp aussi *Leçons sur quelques points de philosophie chimique,* Paris, 1864, p. 181.

(80) *Compt.-rend.,* XLIX, 898 ; LIII, 338.

(81) *Ibid.,* LXV, 1015.

(82) *Ibid.,* LXVI, 255.

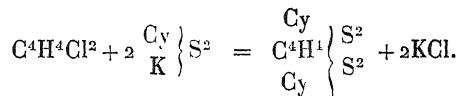
(83) *Instit.,* 1853, 213 ; *Jahresber.,* 1853, p. 468.

(84) *Proc. Roy. Soc.,* X, 224 et 594 ; *Compt.-rend.,* XLIX, 781, LI, 234 ; *Proc. Roy. Soc.,* XI, 278 ; *Compt.-rend.,* LIII, 18, etc.

(85) *Ann. der Chem. u. Pharm.,* XCVI, 302 ; *Proc. Roy. Soc.,* 10 juin 1856, vol. VIII, 188.

(86) *Ann. der Chem. u. Pharm.,* C, 129.

$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S^2O^6 \\ S^2O^6 \end{matrix}$ La formation de ce sulfocyanate d'éthylène s'exprime par l'équation :

$$C^4H^4Cl^2 + 2 \left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\} S^2 = \left.\begin{matrix} Cy \\ C^4H^4 \\ Cy \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S^2 \\ S^2 \end{matrix} + 2KCl.$$

De l'ensemble du mémoire il résulte que Buff a reconnu le caractère diatomique de l'éthylène et que sous ce rapport il peut revendiquer la priorité sur Wurtz. Pour ce qui est de la démonstration expérimentale de cette idée, les deux travaux ne peuvent être comparés. La recherche de Wurtz sur les glycols est une des plus brillantes productions scientifiques de cette époque ; c'est par elle que les hypothèses sur les diverses valences des radicaux trouvèrent une base qu'on ne pouvait demander plus large ni plus solide. Les expériences de Buff correspondaient aux mêmes notions théoriques ; mais elles ne pouvaient conduire aux conséquences qu'on a tirées des travaux de Wurtz.

TREIZIEME LEÇON.

Idée des types. — Explication de la nature des radicaux par la valence des éléments. — Tétratomicité du carbone. — Volumes spécifiques. — Formules de constitution. — Distinction entre l'atomicité et la basicité. — Isomérie chez les alcools et chez les acides. — Isomérie physique. — Composés plus pauvres en hydrogène.

Dans la dernière leçon, je vous ai expliqué comment, par les travaux de Williamson, Frankland, Kékulé, Berthelot, Buff et Wurtz, l'idée de la valence diverse des radicaux et des éléments, acquit une haute importance. Aujourd'hui je commencerai par vous montrer comment les types s'expliquent par ces considérations (1).

Kolbe avait attaqué la manière de voir de Gerhardt comme arbitraire (2) ; Wurtz s'efforce de démontrer qu'il n'en est pas ainsi, que les quatre types de Gerhardt, qui, selon lui, pourraient se ramener à trois, représentent les divers états de condensation de la matière. A côté du type H^2, Wurtz admet encore les types H^2H^2 et H^3H^3. Au premier correspond l'eau H^2O, qui provient de H^2H^2, par substitution de O à H^2, tandis que l'ammoniaque représente de l'hydrogène trois fois condensé dont la moitié est remplacée par l'azote tribasique. Comme toutes ces molécules occupent le même volume à l'état gazeux, l'opinion de Wurtz est complètement justifiée · un atome d'hydrogène occupe 1, 1/2 ou 1/3 de volume, selon qu'il se trouve

(1) *Ann. de Chim. et Phys.* (3),XLIV, 306.
(2) *Lehrb. der Chem.*, I, 50.

dans des corps appartenant au type H^2, H^4 ou H^6. Wurtz considère comme possible l'existence de la matière sous des états encore plus condensés, mais il ne va pas jusqu'à établir les types correspondants.

C'est en 1857, au sujet de discussions sur la constitution du fulminate de mercure, que Kékulé indique qu'on peut ramener ce corps (3), de même que toutes les autres combinaisons de la série du méthyle, à laquelle, d'après les expériences de Kékulé, appartiendrait le fulminate de mercure, au type hydrure de méthyle C^2H^4 (4).

Il écrit donc :

C^2H^4	C^2H^3Cl	C^2HCl^3	$C^2(NO^4)Cl^3$
hydrure de méthyle	chlorure de méthyle	chloroforme	chloropicrine

$C^2(NO^4)^2Cl^2$	$C^2H^3(C^2N)$	$C^2(C^2N)(NO^4)Hg^2$
huile de Marignac (5)	acétonitrile	fulminate de mercure.

C'était un commencement ; mais le type C^2H^4 était encore de peu d'utilité. Tant qu'on ne pouvait l'étendre à toutes les combinaisons du carbone, il ne pouvait être question d'en faire la base d'un système de chimie organique, ce qui a été cependant réalisé plus tard. Il manquait encore l'idée qui devait le rendre possible ; peut-être Kékulé l'avait-il déjà conçue sans oser la publier ; peut-être aussi cette hypothèse de l'enchaînement des atomes ne lui était-elle pas encore venue. En tout cas, ses vues actuelles devaient être très analogues à celles qu'il a publiées en 1858 sur la nature du carbone, car vers la fin de 1857, lorsqu'il rapporte les types à la polyatomicité des élé-

(3) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CI, 200.

(4) (C=6, O=8). Kékulé emploie de nouveau ces poids atomiques qu'il considérait comme inexacts quatre ans auparavant. — Kolbe attribue de l'importance à ce fait (*Journ. für prakt. Chem.*, XXIII) que Kékulé a fait remarquer « qu'il employait le mot type, non dans le sens de la théorie unitaire de Gerhardt, mais dans le sens que lui avait d'abord donné Dumas lors de ses fructueuses recherches sur les types ». Je considère cela comme sans importance, d'autant plus que Kékulé continue en ces termes : « Je veux essentiellement indiquer par là les relations des corps entre eux, que l'un peut être produit de l'autre ou transformé en l'autre sous l'influence de certains agents ».

(5) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVIII, 16.

ments (6), il exprime nettement la tétratomicité du carbone, mais il ne le fait pour ainsi dire q'en passant et n'en tire pas d'autres conséquences.

Enfin au commencement de 1858 paraît ce mémoire qui devait être pour notre science d'une importance fondamentale (7). Kékulé commence par insister sur la nécessité d'étudier la nature des éléments ; à son avis, cela seul peut nous donner l'explication de la basicité des radicaux. En chimie organique, c'est le carbone qui joue le premier rôle dans ces considérations, aussi les propriétés de cet élément sont-ils de la part de Kékulé l'objet d'un examen approfondi.

« Si l'on considère les combinaisons les plus simples de cet élément CH^4, CH^3Cl, CCl^4, $CHCl^3$, $COCl^2$, CO^2, CS^2 et CHN, on est frappé de ce fait que la plus petite quantité de carbone que les chimistes considèrent comme possible, qu'ils ont reconnue comme un atome, est toujours unis à quatre atomes d'un élément monoatomique ou à deux atomes d'un élément diatomique, qu'en général la somme des unités chimiques des éléments unis à un atome de carbone est égale à quatre. Ceci conduit à l'idée que le carbone est tétratomique ». Maintenant se présente aussi l'hypothèse de la liaison des atomes, et elle est exprimée d'une façon précise et détaillée : « Pour les substances qui contiennent plusieurs atomes de carbone, on doit admettre qu'une partie des atomes au moins est maintenue par l'affinité du carbone, et que les atomes de carbone eux-mêmes se lient entre eux, ce qui fait que naturellement une partie de l'affinité de l'un est liée par une même quantité de l'affinité des autres ».

« Le cas le plus simple et par suite le plus probable d'une telle union de deux atomes de carbone, c'est qu'une unité d'affinité de l'un des atomes est liée par une même unité de l'autre atome. Des 4×2 unités d'affinité des deux atomes de carbone, deux sont employées à maintenir unis les deux atomes, de sorte qu'il en reste six qui peuvent être saturées par les atomes d'autres éléments ».

Au moyen de cette hypothèse on peut exprimer le nombre de valences des autres éléments qui peuvent s'ajouter à *n* atomes

(6) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIV, 130.
(7) *Ibid.*, CVI, 129.

de carbone unis entre eux : ce nombre est donné par l'équation :

$$4n - 2n + 2 = 2n + 2$$

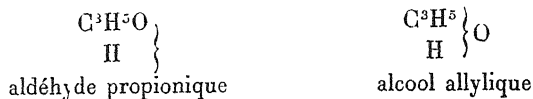
A la vérité Kékulé ne donne pas cette sorte de liaison réciproque des particules de carbone comme la seule possible ; il fait remarquer que dans le benzène et ses homologues, on doit admettre une autre disposition de ces atomes, « la plus simple après celle indiquée ».

Comme caractéristique du point de vue adopté alors par Kékulé, je ferai observer qu'en ce qui concerne la valeur des formules, il est un partisan de Gerhardt ; il ne les considère pas comme exprimant la position des atomes, mais simplement comme des formules de transformation. Il conserve aussi la notation de Gerhardt et admet comme celui-ci que plusieurs formules rationnelles sont possibles pour un même corps. Kékulé sait très bien que par l'hypothèse du carbone tétratomique ces formules peuvent recevoir une forme nouvelle, mais il évite de préciser. Cela se comprend si l'on réfléchit que Kékulé n'accorde aux symboles que cette signification restreinte et qu'il pense que ce sont seulement les propriétés physiques qui peuvent conduire à des hypothèses sur la position relative des atomes. Ces vues présentent un intérêt d'autant plus grand qu'auparavant des savants autorisés avaient prétendu qu'on ne peut attribuer deux formules à une substance, qu'on ne peut la rapporter à des types différents : Kopp avait montré dans le résumé des résultats de ses excellentes recherches (8) sur les volumes spécifiques des liquides, que ces volumes peuvent se calculer d'après la composition, si l'on assigne à chaque élément un certain volume spécifique qui n'est pas le même dans tous les cas, mais qui dépend du rôle que joue l'élément dans la combinaison. Ainsi, par exemple, selon Kopp, l'oxygène a deux volumes spécifiques différents, suivant qu'il est dans le radical ou en dehors du radical. D'après cela, pour le calcul du volume spécifique des aldéhydes et des acétones, il n'est pas du tout indifférent de ramener ces corps au type hydrogène ou au type eau, deux choses que Gerhardt avait déclarées égale-

(8) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCII, 1 ; XCV, 121 ; XCVI, 1, 153, 303 ; XCVII, 374 et surtout C, 19.

ment admissibles (9) ; la règle de Kopp ne concorde que pour le premier cas. Kopp insiste là-dessus et il fait entendre que c'est précisément en cela que le propaldéhyde diffère de l'alcool allylique isomère :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

aldéhyde propionique — alcool allylique

On doit certainement considérer comme un symptôme important qu'à présent les chimistes de l'école de Gerhardt se voient incités, par des raisons d'ordre physique, à attribuer à leurs formules et à leurs spéculations une valeur plus grande que ce qui leur paraissait jusqu'alors justifié. Il ne leur fallait sans doute pas un grand effort pour cela ; ainsi il semble bien que Couper déjà ait voulu écrire des formules de constitution. Celui-ci avait, en effet, indépendamment de Kékulé, montré comment l'existence de beaucoup de composés organiques peut s'expliquer par la tétratomicité du carbone. Je pourrais comparer ce mémoire de Couper (10) avec celui de Kékulé paru peu de temps avant et vous faire voir que ces deux chercheurs, partant de points de vue différents, sont arrivés à des résultats très voisins. Kékulé, comprenant et s'expliquant le sens scientifique des types, est arrivé à la tétratomicité du carbone et à la liaison des atomes entre eux. Couper, au contraire, rejette les types, parce qu'ils ne lui paraissent pas satisfaire aux conditions philosophiques qu'on doit exiger d'une théorie. Le système de Gerhardt repose, selon lui, sur des propositions générales dont on déduit les cas particuliers, tandis que c'est l'inverse qui lui paraît légitime. Couper considère comme indispensable d'étudier d'abord les propriétés des éléments et comme telles il indique :

1° l'affinité élective ou l'affinité ;

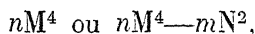
2° l'affinité graduelle.

La seconde règle les limites de la faculté de combinaison et coïncide à peu près avec ce que nous appelons aujourd'hui la valence ou l'atomicité. Dans ses considérations ultérieures,

(9) GERHARDT, *Traité de chimie organique*, IV, 632 et 805.

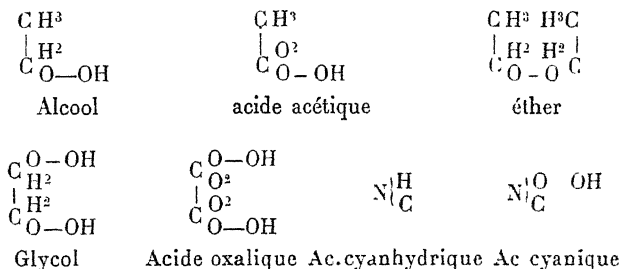
(10) *Compt.-rend.*, XLVI, 1157 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), LIII, 469 1858.

Couper se borne à la détermination du degré d'affinité du carbone et croit pouvoir expliquer par lui les combinaisons organiques. Cet élément est caractérisé par deux propriétés essentielles : 1° il s'unit à un nombre pair d'atomes d'hydrogène, et 2° il s'unit à lui-même. Cette dernière proposition est justifiée par l'examen des corps carbonés : on peut leur enlever l'hydrogène, l'oxygène, etc., et remplacer ces éléments par du chlore sans que la liaison cesse ; c'est pourquoi on ne doit pas chercher celle-ci dans les atomes qui peuvent être remplacés. Le maximum du nombre des atomes qui peuvent se maintenir unis à un atome de carbone est de quatre, et Couper d'après cela donne comme schéma (type ?) des corps organiques :

$$nM^4 \text{ ou } nM^4\text{—}mN^2,$$

où n est le nombre des atomes de carbone et $m < n$. (Il est manifeste que m est le nombre des couples d'atomes de carbone unis entre eux).

Ces considérations suffisent pour faire comprendre les formules de Couper, dont je vais vous citer quelques exemples (C = 12, O = 8) (11) :

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} C\,H^3 \\ |\;H^2 \\ C\;O\text{—}OH \end{array} &
\begin{array}{l} C\,H^3 \\ |\;O^2 \\ C\;O\text{—}OH \end{array} &
\begin{array}{l} C\,H^3 \quad H^3C \\ |\;H^2 \quad H^2\;| \\ C\;O\text{—}O\;C \end{array} \\
\text{Alcool} & \text{acide acétique} & \text{éther}
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l} C\;O\text{—}OH \\ \;\;H^2 \\ |\;H^2 \\ C\;O\text{—}OH \end{array} &
\begin{array}{l} C\;O\text{—}OH \\ \;\;O^2 \\ |\;O^2 \\ C\;O\text{—}OH \end{array} &
N\left\{\begin{array}{l} H \\ C \end{array}\right. &
N\left\{\begin{array}{l} O \quad OH \\ C \end{array}\right. \\
\text{Glycol} & \text{Acide oxalique} & \text{Ac. cyanhydrique} & \text{Ac cyanique}
\end{array}$$

Ici nous rencontrons pour la première fois les formules de constitution dans le sens actuel du mot, symboles issus de la connaissance de l'atomicité des éléments. Il est à remarquer que les vues que ces formules expriment sur l'alcool et l'acide

(11) Couper fait des hypothèses spéciales sur les propriétés de l'atome d'oxygène, évidemment pour ne pas avoir à admettre, dans la formation des sels, le remplacement de l'hydrogène par un métal (une réduction de l'oxyde). Selon lui, O = 8 est divalent, mais l'une des valences doit toujours être saturée par de l'oxygène. La limite de la faculté de combinaison de l'azote est considérée comme égale à 5.

acétique sont les mêmes que celles de Kolbe (12), et qu'il n'y a de différence que dans la façon de les écrire.

Ces deux mémoires de Kékulé et de Couper forment la base de nos conceptions sur la structure des combinaisons. Ils ont imprimé une nouvelle direction à la chimie organique et on peut les ranger parmi les travaux les plus importants pour notre science qui aient été faits dans le domaine spéculatif à une époque récente. Depuis lors, en effet, les efforts tendent surtout à obtenir, à l'aide du principe de la tétratomicité du carbone, des notions sur les relations réciproques des atomes qui s'unissent ; c'est cette partie de l'histoire de l'évolution de la chimie que j'ai maintenant à vous exposer.

Dans ces considérations sur la constitution des corps composés, on avait besoin, en plus de l'hypothèse sur la nature du carbone, de toute une série de données expérimentales, mais comme celles-ci présentaient beaucoup de lacunes, il a fallu quelquefois des efforts continués pendant de longues années pour rendre applicables à certaines classes de corps les principes qui permettent d'obtenir les formules rationnelles. Aujourd'hui même on n'a pas réussi à résoudre complètement ce problème, et il existe encore beaucoup de combinaisons qu'on n'a pu faire rentrer dans le système. Mais l'essentiel est fait : on s'est convaincu que la doctrine de l'atomicité peut servir de base à l'édifice chimique, et sous ce rapport nous devons une grande reconnaissance à Kékulé qui a, dans son excellent traité, fourni la preuve de ce que j'avance. Si on lui a parfois reproché de n'être pas toujours dans la pratique resté fidèle aux principes établis, reproche qui n'est pas tout à fait sans fondement, je vous ferai remarquer qu'il ne l'a fait que dans les cas où les données expérimentales étaient insuffisantes pour permettre de décider de façon certaine et où il était bien difficile d'être absolument conséquent. Toutefois je dois vous dire que précisément à cette époque où l'emploi des formules de structure rencontrait tant de difficultés, où surgissaient si fréquemment des équivoques, Boutlerof (13) et Erlenmeyer (14) se prononçaient avec la plus grande énergie pour l'application rigoureuse et conséquente des principes de la théorie de la valence.

(12) Voir p. 222 et suiv.

(13) *Zeitschr. für Chem.*, 1861, p. 549 ; 1863, p. 500.

(14) *Ibid.*, VII, 1.

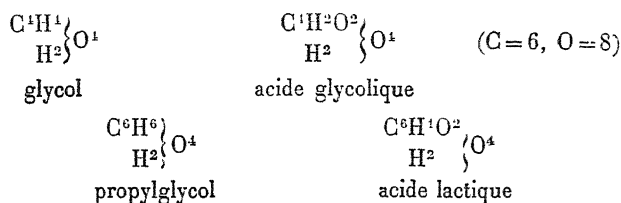
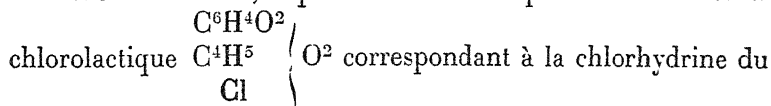
Il ne peut entrer dans le cadre d'un exposé historique de poursuivre dans tous les détails l'application des idées générales ; il faut se borner à l'histoire de l'origine de l'évolution et de la disparition des idées directrices, tandis que l'énumération des faits et leur mise en ordre sous un point de vue commun constituent l'objet de la science elle-même et se trouvent dans les traités classiques et dans les manuels. Ici je dois donc me contenter de vous présenter ce qui a servi d'une façon essentielle à l'affermissement du système, ce qui a fourni des manières de voir ou des idées nouvelles, ce qui ne paraît pas compatible avec les principes et fait prévoir une extension ou une modification des théories actuelles.

Je vais d'abord vous parler d'une discussion sur la constitution de l'acide lactique, qui s'est élevée en 1858 et poursuivie jusqu'en 1860, et dont la conséquence a été la distinction de l'atomicité et de la basicité des acides. Suivant l'exemple de Gerhardt, qui considérait l'acide lactique comme bibasique (15), beaucoup de chimistes avaient doublé la formule de cet acide et l'écrivaient $C^{12}H^{12}O^{12}$ ($C=6$, $O=8$), tandis que l'intéressante synthèse de l'alanine et la transformation de ce composé en acide lactique par Strecker (16) rendaient la formule simple plus vraisemblable. Par l'oxydation du propylglycol, Wurtz (17) apportait un argument décisif en faveur de cette dernière opinion et en même temps paraissait confirmer la nature bibasique de cet acide ; il écrivait :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad (C=6,\ O=8)$$

glycol — acide glycolique

$$\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

propylglycol — acide lactique

La réaction du pentachlorure de phosphore, qui fournit le chlorure $C^6H^4O^2Cl^2$, lequel se transforme par l'alcool en éther chlorolactique $\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$ correspondant à la chlorhydrine du

(15) Gerhardt, *Traité*, I, 682.

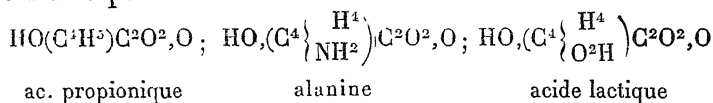
(16) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 27.

(17) *Compt.-rend.* XLV, 306.

glycol, était encore un nouvel argument en faveur de cette idée, tandis que la densité de vapeur de ce dernier corps justifiait la grandeur moléculaire admise (18).

Kolbe considère l'acide lactique comme monobasique ; il l'appelle acide oxypropionique, car il suppose entre cet acide et l'acide propionique les mêmes relations qu'entre l'acide oxybenzoïque et l'acide benzoïque (19). Gerland a montré qu'on peut, au moyen de l'acide azoteux transformer l'acide aminobenzoïque en acide benzoïque (20) ; de même on peut obtenir l'acide lactique avec l'alanine. Celle-ci et le glycocolle doivent être considérés comme des amines acides, opinion qui trouve un nouvel appui dans la transformation observée par Perkin et Duppa (21) de l'acide bromacétique en glycocolle, de sorte que Kolbe pouvait écrire :

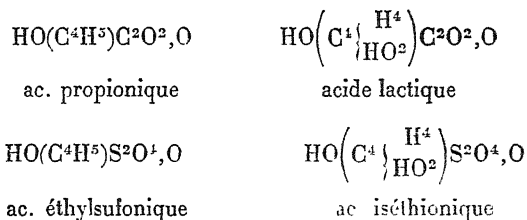
$$HO(C^4H^5)C^2O^2,O \; ; \; HO,\left(C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\NH^2\end{matrix}\right.\right)C^2O^2,O \; ; \; HO,\left(C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\O^2H\end{matrix}\right.\right)C^2O^2,O$$

ac. propionique — alanine — acide lactique

Kolbe cherche à mettre d'accord avec sa manière de voir les corps obtenus par Wurtz ; le chlorure de lactyle $C^6H^1O^2Cl^2$ est pour lui le chlorure de l'acide chloropropionique qui avec l'alcool donne l'éther chloropropionique, qu'Ulrich a transformé en éther propionique par l'hydrogène naissant (22). Kolbe avait aussi interprété en faveur de ses idées la production réalisée par Kékulé de l'acide glycolique au moyen de l'acide monochloracétique (23), tandis que Kékulé y voit la transition d'un acide monobasique en un acide bibasique (24).

Mais Wurtz apporte de nouvelles preuves de l'exactitude de sa manière de voir (25) ; il les trouve dans l'existence des lactates bibasiques décrits par Engelhard et Madrell (26) et par Brüning (27). De plus, il réussit la préparation de l'éther bi-

(18) *Compt.-rend.* XLVI, 1228.
(19) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIX, 257.
(20) *Ibid.*, XCI, 185.
(21) *Ibid.*, CVIII, 106.
(22) *Ibid.*, CIX, 268.
(23) *Ibid.*, CV, 289 ; comp. R. Hoffmann, *ibid.*, CII, 1.
(24) Comp. aussi *Heidelberger Jahrbücher*, 1858, p. 339.
(25) *Compt.-rend.* XLVIII, 1092.
(26) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 93.
(27) *Ibid.*, CIV, 192.

basique de l'acide lactique par l'éthylate de sodium, puis celle du lactaméthane et de l'acide butyrolactique. La réduction de l'acide lactique en acide propionique par l'acide iodhydrique due à Lautemann (28) et la transformation de l'éther chloropropionique en alanine (29) fournissent, au contraire, de nouveaux points d'appui à Kolbe pour soutenir que l'acide lactique est un oxyacide monobasique, un de ces acides qu'il définit comme étant monobasiques, mais dont un atome d'hydrogène intraradical est remplacé par le peroxyde d'hydrogène HO^2 (30). L'analogie déjà plusieurs fois signalée entre les acides carboniques et sulfonés lui vient en aide pour confirmer les idées qu'il défend ; c'est ainsi qu'il compare l'acide lactique à l'acide iséthionique. Il écrit :

$HO(C^4H^5)C^2O^2,O$	$HO\left(C^4\begin{cases}H^4\\HO^2\end{cases}\right)C^2O^2,O$
ac. propionique	acide lactique
$HO(C^4H^5)S^2O^4,O$	$HO\left(C^4\begin{cases}H^4\\HO^2\end{cases}\right)S^2O^4,O$
ac. éthylsufonique	ac iséthionique

Dans cette discussion, jusqu'au point où nous l'avons suivie, jusqu'en 1859, la manière de voir de Kolbe est plus propre à rendre compte des faits que celle de Wurtz : elle permet surtout d'expliquer les relations des acides gras et des acides lactiques, ainsi que les phénomènes d'isomérie découverts par Wurtz l'année suivante (31) dans les éthers des acides lactiques.

Ce que Kolbe méconnaît, ce sont les relations que Wurtz a fait ressortir entre les glycols et ces acides (32) ; même en 1860, lorsqu'il revient sur la constitution de l'acide lactique, il conserve encore son point de vue (33). Il appuie sur la différence entre les deux atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux dans l'acide lactique et dans l'acide glycolique, mais il

(28) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXIII, 217.
(29) Kolbe, *ibid.*, CXIII, 220.
(30) *Ibid.*, CXII, 241.
(31) *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 161.
(32) Comp. surtout *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIX, 262, etc.
(33) *Ibid.*, CXIII, 306.

n'admet pas que les groupes peroxyde d'hydrogène qu'ils contiennent existent aussi dans les glycols.

Dans l'intervalle Wurtz avait fait un pas en avant : il introduit une distinction entre l'atomicité et la basicité des acides (34). Tandis que la première est définie par la valence du radical existant, la seconde est déterminée par le nombre des atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux. D'après Wurtz, « la facilité avec laquelle un acide échange de l'hydrogène contre un métal ne dépend pas seulement du nombre des équivalents d'hydrogène en dehors du radical, des atomes d'hydrogène typiques. Par augmentation de l'oxygène dans le radical, celui-ci devient plus électronégatif et l'hydrogène typique, plus basique (plus électropositif) ».

« On a :

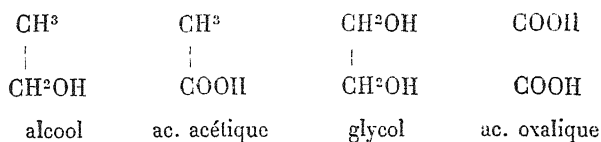
$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
glycol	ac. glycolique	ac oxalique	glycérine	ac. glycérique
2H typiques	2H typiques	2H typiques	3H typiques	3H typiques
	1H basique.	2H basiques		1H basique.

L'acide glycérique est triatomique, mais monobasique ; l'acide phosphoreux et l'acide cyanurique sont triatomiques et bibasiques ». D'ailleurs Wurtz considère l'acide lactique comme bibasique, comme différent dans sa constitution de l'acide glycolique. Il y est forcé par l'existence des lactates décrits par Brüning et autres.

La même année parut la première livraison du Traité de Kékulé, où l'on vit combien il était facile d'expliquer la nature des acides lactiques si, comme le faisait Kékulé, on voulait bien remonter à la nature des éléments eux-mêmes. Bien qu'il se serve aussi de la notation typique, il la rend plus claire au moyen des formules dites graphiques, qui doivent exprimer les relations des atomes. Ces symboles étaient une langue nouvelle pour exprimer la constitution des combinaisons ; celle-ci fut en usage pendant quelque temps, mais on la remplaça plus tard par des formules écrites analogues à celles qui avaient été

(34) *Bull. de la Soc. chim*, 13 mai 1859 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, LVI, 342.

introduites par Couper Je me servirai ici de ces dernières : le sens n'est naturellement pas changé. On a donc :

CH^3	CH^3	CH^2OH	COOH
|	|	|	
CH^2OH	COOH	CH^2OH	COOH
alcool	ac. acétique	glycol	ac. oxalique

Les relations des atomes dans l'acide glycolique se déduisent pour Kékulé du mode de formation qu'il a découvert de cet acide au moyen de l'acide chloracétique ; elles se représentent par la formule $\begin{array}{c}COOH\\ |\\ CH^2OH\end{array}$. Celle-ci contient, comme celle de l'acide lactique deux hydrogènes typiques c'est-à-dire, comme l'explique maintenant Kékulé (35), deux atomes d'hydrogène unis au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène et qui diffèrent par leurs propriétés, l'un, influencé par deux atomes d'oxygène, se comportant comme l'hydrogène typique de l'acide acétique, tandis que l'autre joue un rôle analogue à celui de l'hydrogène typique de l'alcool. La solution de l'énigme était maintenant donnée car cette conception expliquait aux partisans de la théorie de l'atomicité toutes les réactions chimiques de l'acide glycolique ainsi que les relations de cet acide avec le glycol et avec l'acide acétique. Quelques années plus tard, Kékulé a prouvé, par l'action de l'acide bromhydrique sur cette classe d'acides, qu'ils passent aussi facilement à l'état de bromures que les alcools correspondants (36), ce qui ne fait que confirmer l'idée de « l'hydrogène alcoolique » contenu dans ces composés. Déjà auparavant, Perkin (37) avait essayé de prouver la nature alcoolique de l'acide glycolique et de l'acide lactique par ce fait que le sodium réagit sur l'éther lactique avec dégagement d'hydrogène, et parce que dans l'action des chlorures d'acétyle ou de succinyle il se forme des composés analogues aux éthers, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Ces expériences sur l'acide glycolique et l'acide lactique sont surtout importantes en ce sens qu'elles ont fourni la preuve qu'une substance

(35) KÉKULÉ, *Lehrb. der Chem.*, I, 130 et 174.
(36) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXX, 11
(37) *Zeitschr. Chem. Pharm.*, 1861, p. 161.

peut avoir une double fonction, puisque les propriétés s'ajoutent simplement, ce qui est assez remarquable.

Kékulé put aussi expliquer pourquoi l'acide carbonique, qui est homologue de l'acide glycolique, forme des sels contenant deux atomes de métal, est un acide bibasique. La formule de l'hydrate hypothétique devenait $CO\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}$; les deux atomes d'hydrogène étant influencés de la même façon par l'oxygène, il n'y avait aucune raison d'une différence entre eux (38).

Il faut remarquer que la formule de Kolbe pour l'acide glycolique présente une grande ressemblance avec celle que nous employons, si l'on n'en considère que le fond et non la forme ; c'est sans doute à cause de sa notation un peu plus compliquée que Kolbe ne tira pas de sa formule toutes les conclusions qu'elle renfermait. En général les avantages de la manière de voir de Kolbe devaient de plus en plus apparaître : en 1862, Friedel obtint par addition d'hydrogène à l'acétone un alcool propylique (39), identique à celui que Berthelot avait préparé au moyen du propylène (40). Kolbe (41) le reconnut aussitôt comme le premier représentant du groupe d'alcools isomères qu'il avait prévus (42) ; il lui donna la formule $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} C^2O,HO$ et prétendit établir sa différence avec l'alcool propylique de fermentation de Chancel (43) par une expérience d'oxydation, car le nouvel alcool devait ainsi régénérer l'acétone ; c'est ce que Friedel a prouvé effectivement (44).

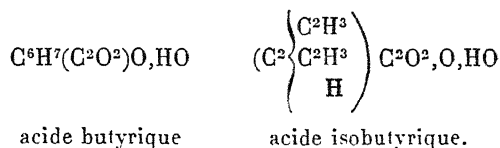
Deux ans plus tard, Kolbe revient sur ces alcools (45). Par comparaison des bases ammoniques avec les alcools, il arrive

(38) Kékulé, *Lehrb.*, I, 739.
(39) *Compt.-rend.*, LV, 53.
(40) *Ibid.*, XLIV, 1350.
(41) *Zeitschr. für Chem. u. Pharm.*, 1862, p. 687.
(42) Voir p. 225.
(43) *Compt.-rend.*, XXXVIII, 410.
(44) *Rép. Chim. pure*, V. 247.
(45) *Zeitschr. für Chem. u. Pharm.*, 1864, p. 30 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXII, 102.

à cette conclusion qu'on doit trouver dans les deux classes de corps des cas d'isomérie tout à fait semblables :

$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\H\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\H\\H\end{array}\right\}C^2,O,HO$	$\left.\begin{array}{r}C^4H^5\\H\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C^4H^5\\H\\H\end{array}\right\}C^2,O,HO.$
méthylamine	alcool méthylique méthylé, méthylcarbinol	éthylamine	alcool métylique éthylé, éthylcarbinol.
$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{array}\right\}C^2,O,HO$	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{array}\right\}C^2,O,HO$
diméthylamine	alcool methylique deux fois méthylé. diméthylcarbinol	triméthylamine	alcool méthylique trois fois méthylé. triméthylcarbinol.

Kolbe étend ensuite ces considérations aux acides et croit aussi prévoir dans cette classe des phénomènes d'isomérie. Quelque temps auparavant, Frankland avait préparé l'acide leucique en traitant l'éther oxalique par le zinc-éthyle (46), et cette intéressante synthèse avait fait naître chez Kolbe des idées nouvelles. Ce dernier considère l'acide de Frankland, ainsi que le faisait Frankland lui-même, comme de l'acide diéthyloxyacétique, et il l'écrit $C^2\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\C^4H^5\\HO^2\end{array}\right\}C^2O^2,O,HO$. A ce corps correspond l'acide diéthylacétique. Kolbe connaît aussi un acide diméthylacétique, qu'il nomme acide isobutyrique, car, selon lui, cet acide doit être différent de l'acide butyrique ordinaire :

$C^6H^7(C^2O^2)O,HO$	$\left(C^2\left\{\begin{array}{l}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{array}\right.\right)C^2O^2,O,HO$
acide butyrique	acide isobutyrique.

De la formule de l'acide valérianique Kolbe déduit trois isomères : l'acide acétique trois fois méthylé, l'acide méthyléthylacétique et l'acide propylacétique. De ces combinaisons déri-

(46) *Proceed. Roy. Soc.*, XII, 396 ; *Ann. der Chem u. Pharm.*, CXXVI, 109.

vent divers composés isomères, par exemple les oxyacides, parmi lesquels Kolbe range l'acide acétonique de Staedler (47).

Ces vues se sont trouvées parfaitement confirmées, ce qui fut un grand triomphe pour la perspicacité géniale de Kolbe. L'alcool acétonique de Friedel est le premier exemple de production d'un de ces isomères prévus et il présente pour cette raison une grande importance. Comme la constitution de l'acétone avait été établie par Freund, il ne pouvait à peine rester un doute sur la formule du nouvel alcool propylique ; cette formule fut utilisée par Erlenmeyer (48), après qu'il eût démontré l'identité de cet alcool et de celui qu'on a préparé avec la glycérine (49), pour expliquer la constitution de l'alcool triatomique.

La découverte des « hydrates » par Wurtz (50) suivit immédiatement celle de l'alcool isopropylique. Wurtz les obtint en traitant par l'acide iodhydrique et l'oxyde d'argent les carbures de la série éthylénique, et il étudia leurs propriétés, surtout sur l'hydrate d'amylène, dont il montra la différence avec l'alcool amylique. Au commencement, le célèbre savant français considérait ce corps comme une combinaison du carbure avec l'eau et le formulait C^5H^{10},H^2O, conception qui paraissait justifiée par la facile décomposition en ces constituants. Plus tard Wurtz crut pouvoir expliquer la différence de cet alcool et des alcools normaux, en supposant que dans les hydrates la liaison de l'un des atomes d'hydrogène est autre (moins intime) que dans les corps qui leur sont isomères (51).

Kolbe considère aussi ces substances comme appartenant au groupe des alcools secondaires (52) qu'il avait prévus, et il cherche à prouver cette manière de voir par une réaction d'oxydation qui ne lui fournit aucun résultat décisif. Wurtz (53), qui exécute l'expérience de son côté, obtient de l'acétone en même temps que de l'acide acétique. Ainsi la question resta indé-

(47) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXI, 320.
(48) *Ibid.*, CXXXIX, 211.
(49) *Zeitschr. fur Chem. u. Pharm*, 1864, p. 642.
(50) *Compt.-rend.*, LV, 370 ; LVI, 715, 793 ; LVII, 479.
(51) *Zeitschr. für Chem. u. Pharm.*, 1864, p. 419.
(52) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXII, 102.
(53) *Compt.-rend.*, LVIII, 971.

cise (54), jusqu'à ce que beaucoup plus tard, en 1878, Wischnegradzky pût prouver que l'hydrate d'amylène appartient aux alcools tertiaires (55). Ceux-ci avaient été découverts beaucoup plus tôt, en 1863, par Boutlerof (56) au moyen d'une remarquable et intéressante réaction. Il fallut un grand nombre de recherches de Boutlerof et de ses élèves pour expliquer définitivement la nature de ces combinaisons et leurs relations avec les autres alcools. Quant à l'isomérie dans la série des acides gras, Erlenmeyer a, en 1864, obtenu l'éther de l'acide isobutyrique par la méthode proposée par Kolbe (57), mais il n'a pu trouver aucune différence entre cet éther et celui de l'acide butyrique ordinaire, tandis que Markovnikof constata plus tard cette différence (58) par une étude minutieuse des sels et prouva en outre que l'acide acétonique est identique à l'acide oxyisobutyrique (59). Les belles synthèses de Frankland et Duppa furent aussi d'une importance essentielle pour cette question. Ces savants ont réussi à passer de l'acide oxalique aux corps de la série lactique, qui eux-mêmes se transformaient ensuite en les termes correspondants de la série de l'acide acrylique (60). En outre, au moyen de l'éther acétacétique découvert par Geuther (61), ils ont réussi à introduire des radicaux alcooliques dans l'acide acétique et à préparer les homologues de cet acide (62). Plus tard, Wislicenus a expliqué cette réaction et l'a étudiée d'une façon plus précise. De nombreuses synthèses ont été effectuées par lui et ses élèves suivant cette méthode, ce qui a contribué beaucoup à étendre nos connaissances sur la constitution des acides contenant un grand nombre d'atomes de carbone.

Un fait d'une valeur décisive pour toutes ces considérations

(54) *Compt.-rend.*, LXVI, 1179.

(55) *Ann der Chem u. Pharm.*, CXC, 328.

(56) *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, 484 ; II, 106 ; V, 582.

(57) *Zeitschr f. Chem. u. Pharm.*, 1864, p. 642.

(58) *Ann. der Chem. u. Pharm.* CXXXVIII, 361.

(59) *Zeitschr für Chem.*, 1867, p. 434.

(60) *Ann. der Chem. u. Pharm.* CXXXIII, 80 ; CXXXV, 25 ; CXXXVI, 1 ; CXLII, 1.

(61) *Jahresbericht*, 1863, p. 323.

(62) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXV, 217 ; CXXXVIII, 204 et 328.

sur la constitution des corps, c'est la découverte par Schorlemmer(63) de l'identité du diméthyle et de l'hydrure d'éthyle ; il en est de même de l'identité, dont on avait d'abord douté (64), des éthers carboniques contenant deux radicaux alcooliques différents, qui fut ensuite établie (65). Ce n'est qu'après avoir été fixé sur ces faits que l'on put admettre l'égalité des quatre valences du carbone, ce qui est la première condition indispensable pour qu'on puisse avoir confiance aux « formules de structure » aujourd'hui très employées.

Vous avez pu comprendre, d'après les travaux dont je vous ai rendu compte, que la tâche essentielle d'une chimie scientifique est d'expliquer les phénomènes d'isomérie ; ils sont tellement nombreux que l'intelligence la mieux organisée ne saurait embrasser tous les faits s'ils n'étaient reliés par des considérations théoriques. Il s'est trouvé que les formules graphiques ou de structure sont très aptes à expliquer les isoméries connues et à en faire prévoir de nouvelles, et on comprend que les efforts des chimistes tendent de plus en plus à l'établissement de ces formules rationnelles. Il est évident que je ne puis vous rendre compte de toutes ces tendances, je dois plutôt porter toute mon attention à vous expliquer le principe dont on se sert pour conclure des réactions à la constitution. Ce principe exprime que dans les transformations les relations réciproques des atomes restent invariable, à l'exception de celles qui concernent les atomes qui se séparent, mais que les atomes ou groupes d'atomes qui entrent dans la molécule reprennent ces relations qu'avaient les atomes qui en sont sortis. Je ne crois pas m'illusionner en considérant ce principe comme une nouvelle forme de la loi des substitutions de Laurent ; il en est une généralisation, mais il a en même temps reçu une signification un peu différente, en ce que nous ne considérons plus la position dans l'espace, mais bien les relations réciproques des atomes, c'est-à-dire que nous cherchons à déterminer la façon dont ils sont liés entre eux. Malheureusement, on n'a donné aucune démonstration générale de ce principe ; on n'a même tenté au-

(63) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXI, 76 ; comp. aussi Carius, *ibid.*, CXXXI, 173 et Schœyen, *ibid.*, CXXX, 233.

(64) *Journ. für prakt Chem.*, XXII, 353.

(65) Rœse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CCV, 227.

cune expérience dans ce but. Son exactitude, qui n'est certainement pas hors de doute, n'est admise que parce que les conclusions qu'on en a tirées ont fourni dans la plupart des cas des résultats d'accord entre eux, c'est-à-dire parce qu'elles ont conduit pour la même substance à des formules identiques, quel que fût le mode de formation envisagé.

Sans doute une telle concordance ne se rencontre pas toujours ; on connaît de nombreux cas où la constitution déduite d'un mode de formation ne concorde pas avec la formule indiquée par une autre synthèse ou par les produits de la décomposition (66) ; nous sommes donc obligés, dans ces sortes de réactions, de supposer une transformation du corps en un isomère, c'est-à-dire que nous devons admettre que le principe que nous avons énoncé ne s'applique pas, que dans la transformation les atomes restés dans la molécule ont modifié leurs relations réciproques. Ces cas méritent considération. Ils sont de nature à ébranler notre confiance en l'exactitude du principe, bien qu'on ait tenté de les considérer comme des doubles décompositions conformes à ce principe de réaction. Il faut accorder un intérêt tout spécial à ces recherches, qui ont pour objet d'établir les conditions dans lesquelles se produisent ces transformations isomériques de la molécule, ces transpositions ou migrations d'atomes, comme on les appelle. Mentionnons tout particulièrement le travail de Hofmann sur la transformation des méthylanilines en homologues de l'aniline (67) et l'étude de Demole (68) sur l'oxydation spontanée des dérivés de l'éthylène.

D'une plus grande importance sont d'ailleurs les phénomènes d'isomérie qu'on ne peut exprimer ou représenter par les formules usuelles. Quelques-uns sont connus depuis longtemps; il en est même qui avaient été autrefois l'objet d'études approfondies, et on a essayé récemment, après qu'on eût reconnu

(66) Comp. p. ex. : Carius, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXI, 172 ; Tallens, *ibid.*, CXXXVII, 311 ; Friedel et Ladenburg, *ibid.*, CXLV, 190 ; Linnemann et Siersch, *ibid.*, CXLIV, 137 ; Boutlerof et Ossokin, *ibid.*, CXLV, 257 . Simpson, *ibid.*, CXLV, 373 ; Erlenmeyer, *ibid.*, CXLV, 365, etc.

(67) *Ber. chem. Ges.*, IV, 742 ; V. 704, etc.

(68) *Ibid.*, XI, 315, 1302 et 1307.

leur importance, d'introduire pour eux une sorte d'explication qui se rattache sans doute à la théorie de la valence, mais la développe et la complète. Nous allons l'examiner de plus près.

Déjà dans la septième leçon (p. 111) je vous ai cité la découverte de l'acide racémique isomère de l'acide tartrique. L'étude des relations de ces deux acides fût l'objet d'une recherche de Pasteur, effectuée de 1848 à 1860, et qui est d'une importance fondamentale pour l'objet que nous avons à traiter (69). Ce savant a prouvé qu'il existe quatre acides tartriques isomères, l'acide racémique, l'acide tartrique inactif et les acides tartriques droit et gauche, que ces deux derniers cristallisent sous des formes égales mais symétriques (énantiomorphes), que tous deux dévient d'un même angle le rayon de lumière polarisée, mais en sens inverse, et que la solution concentrée du mélange de ces deux corps en quantités égales fournit l'acide racémique inactif. De plus il réussit à décomposer l'acide racémique en les deux acides tartriques actifs, et cela par trois méthodes : 1° Par la préparation et la cristallisation du racémate double d'ammonium et de sodium qui fournit des cristaux de deux formes énantiomorphes, qui, après séparation, donnent, lorsqu'on les décompose, les deux acides tartriques inverses ; 2° Par la préparation des sels de cinchonine et de quinicine ; dans le premier cas, c'est le sel de l'acide gauche, et dans le second cas c'est le sel de l'acide droit qui cristallise le premier ; 3° En ajoutant à une solution de racémate d'ammoniaque des spores de *penicilium glaucum* ; par suite du développement de ce champignon il ne reste guère en dissolution que le sel de l'acide gauche. L'acide tartrique inactif a été obtenu par Pasteur en chauffant le tartrate de cinchonine ; Dessaignes a montré que lorsqu'on le chauffe à 200° il se transforme en partie en acide racémique (70). On a observé des faits analogues dans beaucoup d'autres corps, pour les glucoses, les terpènes, de nombreux alcaloïdes, l'alcool amylique, l'acide malique, l'acide lactique, l'acide aspartique, l'acide mandélique (phénylglycolique) (71).

(69) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XXIV, 442 ; XXVIII, 56 ; XXXVIII, 437 ; comp. aussi Pasteur, *Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de Chimie*, Paris, 1861.

(70) *Compt.-rend.*, XLII, 494 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 355 ; 1865, III, p. 34.

(71) Lewkowitsch, *Ber*, XVI, 1565 et 2721.

Dans toutes ces isoméries, ce n'est que par les propriétés physiques que les corps correspondants se distinguent, c'est pour cette raison que Carius (72) les a désignés sous le nom d'*isomérie physique*.

A une époque récente, van't Hoff (73) et un peu après Le Bel (74) ont essayé d'expliquer ces faits par la théorie de l'atomicité ; ils ont établi cette proposition que si une substance jouit de l'activité optique, sa molécule renferme un atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire un atome de carbone dont les quatre valences sont saturées par quatre atomes ou groupes atomiques différents. Cette proposition a reçu une confirmation effective complète, car toutes les substances optiquement actives que nous connaissons contiennent des atomes de carbone asymétriques. Mais il faut remarquer ici que tous les corps qui contiennent des atomes de carbone asymétriques ne possèdent pas le pouvoir rotatoire, et que la proposition précédente ne doit pas être renversée ni généralisée de cette façon. Van't Hoff a essayé de la rendre tangible par une représentation géométrique de la disposition des atomes dans l'espace ; mais je ne puis pour l'instant entrer dans plus de détails.

Il y a longtemps que Rochleder a fait remarquer (75) qu'une certaine classe de corps surtout éprouve très facilement des transformations isomériques ; il les nomme combinaisons incomplètes (lückenhafte) parce qu'elles proviennent des composés saturés par perte d'un certain nombre d'atomes. Aujourd'hui on les appelle souvent corps plus pauvres en hydrogène ; comme leur étude présente un grand intérêt, nous allons les examiner avec quelque soin.

Dans son mémoire sur la théorie des combinaisons organiques, Couper (76) a attribué au carbone la propriété de mettre en œuvre tantôt deux, tantôt quatre unités d'affinité ; il ne lui était donc pas difficile d'expliquer l'existence de composés

(72) *Ann. der Chem*, CXXVI, 214 et CXXXIII, 130.

(73) *Bull. Soc. Chim.* (2), XXIII, 295 ; comp. aussi *La chimie dans l'espace*, Rotterdam, 1875.

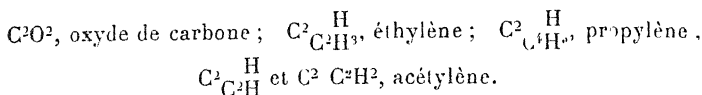
(74) *Bull. Soc. Chim.* (2), XXII, 337.

(75) *Sitzungsber-der Wiener Akademie*, XI, 852 ; XII, 727 ; XLIX, (2 Abt.), 115.

(76) *Ann. de Chim et Phys.* (3), LIII, 459 ; voir p. 240.

comme l'oxyde de carbone, l'éthylène, etc. Wurtz (77) et Kolbe (78), entre autres, ont accepté cette manière de voir. Le second fait dériver les hydrocarbures plus pauvres en hydrogène de l'oxyde de carbone comme type, en admettant que dans tous ces corps un ou plusieurs atomes de carbone n'agissent que par deux affinités. Il écrit :

$$C^2O^2, \text{ oxyde de carbone ; } C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^2H^3}, \text{ éthylène ; } C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^4H^5}, \text{ propylène ,}$$

$$C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^2H} \text{ et } C^2\ C^2H^2, \text{ acétylène.}$$

Kékulé a d'abord essayé d'expliquer les corps plus pauvres en hydrogène par un arrangement plus compact des atomes de carbone (79), mais plus tard, dans ses belles recherches sur les acides organiques (80), il semble être venu à cette idée que dans ces substances les affinités du carbone ne sont pas complètement saturées et qu'il y a des unités d'affinité libres, ou, si l'on veut, des lacunes. Cette hypothèse acquit bientôt une certaine vraisemblance, tant par les expériences de Kékulé lui-même que par celles de Carius (81), d'après lesquelles ces corps peuvent s'unir à l'hydrogène, au chlore, à l'acide hypochloreux, etc., et ainsi la faculté de réagir par addition directe devint pour ce groupe un critérium, qui n'est cependant pas absolument décisif, car on connaît des substances que l'on considère comme saturées et qui possèdent cette faculté. A celles-ci, appartiennent principalement les aldéhydes, les cétones, etc., corps qui contiennent de l'oxygène complètement lié au carbone. Pour l'explication de ces faits, on admet que lors de l'addition le groupe (C=O)'' devient (C—O)'''', c'est-à-dire qu'un radical diatomique se transforme en un autre tétratomique.

Plus tard des expériences très bien conduites de Fittig sur les acides plus pauvres en hydrogène (acides non saturés) (82) parurent confirmer les vues que je viens d'indiquer, c'est-à-dire que Fittig crut pouvoir montrer qu'on rend compte des faits de

(77) *Leçons sur quelques points de philos. chim.*, p. 136.

(78) *Lehrb. der org. Chem.*, I, 738 ; II, 576.

(79) *Ibid.*, I, 366.

(80) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXVII, 120 ; *Suppl.* I, 129, 338 ; *Suppl.* II, 85 ; CXXX, 1.

(81) *Ibid.*, CXXIV, 265 ; CXXVI, 195 ; CXXIX, 167.

(82) *Ibid.*, CLXXXVIII, 95, 1877.

la façon la plus satisfaisante en admettant, au moins dans certaines combinaisons, l'existence de lacunes, autrement dit d'atomes de carbone divalents Il n'est pas possible d'éviter complètement une telle hypothèse, comme le prouvent l'oxyde de carbone et le groupe des isonitriles ou carbylamines, découvert à peu près en même temps par Hofmann (83) et par Gautier (84). Ces composés intéressants prennent naissance lorsqu'on traite les amines par le chloroforme ou bien dans l'action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent. Ils sont isomères des nitriles et leur constitution ne peut être représentée autrement que par la formule :

$$N\begin{cases}R\\C\end{cases}$$

proposée par Gautier (85) et dans laquelle R désigne un radical alcoolique monoatomique. Si l'on considère l'azote comme trivalent, ainsi qu'on l'a fait jusqu'ici (l'hypothèse de l'azote pentavalent sera traitée dans une prochaine leçon), le carbone apparaît comme diatomique ou non saturé

Il y a d'ailleurs une classe de corps non saturés, chez lesquels on suppose très généralement, à l'exemple de Kékulé, une liaison plus serrée des atomes de carbone. Je veux parler des combinaisons aromatiques. On réunissait autrefois sous ce nom une série de substances qui étaient en relation chimique intime avec quelques huiles fortement odorantes.

Kékulé a montré d'abord que tous ces corps doivent être considérés comme des dérivés de la benzine et que leur nature chimique est sous la dépendance de la constitution de ce carbure (86). Toute une série d'observations anciennes témoignaient en faveur de cette idée, mais ce qui fut d'une importance essentielle, ce sont les recherches synthétiques exécutées peu de temps auparavant par Fittig en collaboration avec Tollens (87) et autres (88). Ces chimistes se servaient pour cela d'une méthode due à

(83) *Ann. der Chem. u. Pharm*, CXLIV, 114. CXLVI, 107
(84) *Compt.-rend.*, LXV, 468 ; *Bull. Soc. chim*, VIII, 284, IX, 2.
(85) *Compt.-rend.*, LXV, 901.
(86) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVII, 129
(87) *Ibid.*, CXXXI, 303.
(88) *Ibid.*, CXXXVI, 303 etc.

Wurtz (89) ; ils traitaient par le sodium les mélanges de produits de substitution bromés des carbures aromatiques et d'iodures alcooliques, ce qui leur fournissait les homologues des corps aromatiques employés. Ils purent montrer ainsi que la méthylbenzine préparée au moyen de la benzine bromée et de l'iodure de méthyle est identique au toluène, mais que l'éthylbenzine est différente du xylène, lequel est très voisin par ses propriétés du méthyltoluène ou de la diméthylbenzine. Je n'insiste pas sur les autres résultats de ces intéressants travaux, car ils n'ont été obtenus qu'après la publication du mémoire de Kékulé, dans lequel ils étaient prévus en partie. Par contre il y a quelques résultats des travaux de Beilstein qui sont d'une importance fondamentale au point de vue des recherches théoriques dont nous parlons. Telle est la démonstration donnée en collaboration avec Reichenbach (90) que ce qu'on nommait l'acide salylique, qu'on prenait alors pour un acide benzène-carbonique isomère de l'acide benzoïque (91), n'est qu'un acide benzoïque impur, et que les acides chlorobenzoïques préparés jusque-là se réduisent à trois (92).

La benzine devient par Kékulé le noyau des corps aromatiques et prend une importance toute spéciale ; ce chimiste a fait de sa constitution un examen approfondi dont nous nous occuperons dans la prochaine leçon.

(89) *Ann. de Chim. et Phys.* (3), XLIV, 275.

(90) *Ann. der Chem. u. Pharm*, CXXXII, 309 ; *Bull. Soc. chim*, 1865, IV, 53.

(91) Kolbe et Lautemann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXV, 183 ; *Ann. de Chim. et Phys.* (3), LX, 365 ; Kékulé, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXVII, 158 ; Griess, *ibid.*, CXVII, 34 ; Cannizaro, *ibid. Suppl* I 274.

(92) Beilstein et Schlun, *Ann. der Chem. u Pharm.*, CXXXIII, 239.

QUATORZIÈME LEÇON

Théorie des combinaisons aromatiques. — Détermination de la position des chaînes latérales. — Quinones. — Matières colorantes. — Liaisons cycliques. — Constitution des alcaloïdes. — Synthèses. — Phénomènes de condensation.

Kékulé, partant de la tétratomicité du carbone, indique que dans les corps de la série grasse les atomes de carbone sont unis l'un à l'autre par une valence (1). L'hypothèse qu'il adopte pour le benzène et qui paraît la plus simple après la précédente, c'est que dans ce carbure les atomes de carbone échangent alternativement une et deux valences et forment une chaîne fermée ou un anneau. Des 24 affinités des 6 atomes de carbone, il y en a 18 qui sont employées pour la liaison du carbone, car on a :

$$\frac{6}{2}.4+\frac{6}{2}.2=18.$$

Il reste donc 6 valences qui sont saturées par les 6 atomes d'hydrogène de la benzine. D'après Kékulé la benzine serait figurée par un hexagone régulier dont les côtés sont alternativement simples et doubles ; aux sommets se trouvent les groupes CH. Cette représentation doit d'abord marquer la stabilité relativement grande de la benzine par rapport aux carbures de la série grasse, dont la chaîne de carbone est ouverte et ne possède le plus souvent que des liaisons simples. Elle exprime aussi cette proposition extrêmement importante que les 6 atomes d'hydro-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1865, 104 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVII, 129 ; *Lehrb. der org. Chem.*, II, 493.

gène de la benzine sont symétriquement disposés dans la molécule, c'est-à-dire sont équivalents.

Les combinaisons aromatiques se forment par le remplacement de ces atomes d'hydrogène de la benzine. De l'égalité de ces atomes on conclut que si l'un d'eux est remplacé, il est indifférent que la substitution porte sur l'un ou l'autre, ou, en d'autres termes, il ne peut exister qu'une seule forme pour tous les produits monosubstitués de la benzine.

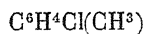
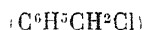
Une telle vue n'était possible que lorsqu'il était démontré que la méthylbenzine est identique au toluène et l'acide salylique à l'acide benzoïque. (Voir p. 258).

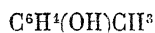
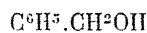
L'hypothèse de Kékulé prévoit par le remplacement de deux ou de plusieurs atomes d'hydrogène de nombreux isomères dus à la position relative des groupes substituants et dont le nombre peut être déterminé. Ainsi il existe trois isomères lorsque deux atomes d'hydrogène de la benzine sont remplacés par d'autres atomes ou par des radicaux, que les groupes introduits soient différents ou identiques. Pour les produits trisubstitués de la benzine, il y a trois formes isomères possibles si les trois substituants sont identiques, et six lorsque deux de ces substituants sont différents du troisième. De plus, cette hypothèse prévoit trois benzines tétrasubstituées isomères avec substituants identiques ; mais il n'y a qu'une seule forme de produits pentasubstitués ou hexasubstitués, en supposant toujours que la substitution se fasse par des atomes ou des radicaux identiques. Nous pouvons donc, en remplaçant les hydrogènes de la benzine par *un* élément déterminé, obtenir 12 corps différents ; ceci a été vérifiée effectivement dans un cas. Beilstein a pu montrer qu'il existe, en effet, 12 dérivés chlorés de la benzine (2), après qu'on avait d'abord prouvé que l'existence prétendue de deux pentachlorobenzènes (3) est erronée.

Il résulte immédiatement de la constitution de la benzine que l'éthylbenzine doit être différente des trois diméthylbenzines possibles, et que de plus on peut par le chlore ou le brome obtenir du toluène deux classes différentes de produits de substitution, caractérisées par ce que dans l'une l'halogène remplace

(2) Beilstein et Kurbatof, *Ann. Chem* CXCII, 228.
(3) Ladenburg, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLXXII, 331.

un atome d'hydrogène de la benzine (du noyau), et dans l'autre, un atome d'hydrogène du méthyle (chaîne latérale).

Ces différences ont été effectivement établies (4), et Beilstein (5) a pu montrer que selon que le chlore agit à froid où à la température de l'ébullition c'est un corps de l'une ou de l'autre classe qui prend naissance. Dans la première classe de composés chlorés, dont il existe trois isomères puisque ce sont des benzines disubstituées, on ne peut pas échanger l'halogène contre l'iode, le cyanogène, l'hydroxyle ou autres groupes oxygénés, tandis que dans la seconde classe, dont le produit de substitution monohalogéné n'a pas d'isomères, les corps se comportent comme les chlorures des radicaux alcooliques et peuvent aussi bien que ceux-ci être transformés en alcools, éthers, etc. Les deux formules :

$C^6H^4Cl(CH^3)$	$(C^6H^5CH^2Cl)$
chlorotoluène	chlorure de benzyle

expriment ces différences qui, d'après Kékulé, proviennent de ce que l'atome de chlore des chlorotoluènes est uni étroitement au carbone, en est presque entouré, tandis que dans le chlorure de benzyle l'halogène est fixé comme dans les chlorures d'alkyles. De même s'explique la façon essentiellement différente de se comporter des phénols et des alcools aromatiques. Tandis que dans les premiers le groupe hydroxyle remplace un hydrogène de la benzine, dans l'alcool benzylique il appartient au groupe méthyle :

$C^6H^4(OH)CH^3$	$C^6H^5.CH^2OH$
crésols	alcool benzylique

Le dernier seul se comporte comme un alcool primaire et fournit par oxydation un aldéhyde et un acide, tandis que les éthers des premiers passent à l'état d'éthers alkyloxybenzoïques $C^6H^4(OR)CO^2H$ (6).

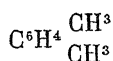
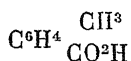
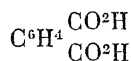
Très importantes sont les vues de Kékulé sur la transformation des carbures aromatiques en acides par voie d'oxydation : « Les radicaux alcooliques fixés comme chaînes latérales au noyau C^6

(4) Fittig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 301 ; Kékulé, *ibid.*, CXXXVII, 192.

(5) Beilstein et Geitner, *ibid.*, CXXXIX, 331.

(6) Kœrner, *Zeitschr. Chem.*, 1868, p. 326.

sont, par une oxydation suffisamment énergique, tansformés en groupes CO^2H. Les produits d'oxydation contiennent ainsi autant de chaînes latérales que les corps dont ils proviennent. Par des oxydations plus modérées, on réussit, pour les dérivés de la benzine qui contiennent deux ou plusieurs radicaux alcooliques, à arrêter la réaction de façon à avoir des termes intermédiaires ; en effet, il n'y a d'abord qu'un radical alcoolique qui s'oxyde tandis que l'autre est encore inaltéré. Ainsi la diméthylbenzine fournit d'abord l'acide toluique et ensuite l'acide téréphtalique ».

$$C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \qquad C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix} \qquad C^6H^4\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

xylène — ac. toluique — ac. téréphtalique

Je dois vous dire aussi que par le développement de ses idées Kékulé a expliqué la constitution des composés azoïques découverts par Mitscherlich (7) et des composés diazoïques découverts et étudiés par Griess (8), et il a mis en relief les relations réciproques de ces corps (9).

Ces recherches sur les combinaisons aromatiques ont exercé sur la chimie une influence puissante. L'étude de ces corps, qui jusque-là avait été assez négligée, devint l'objet presque exclusif des labeurs de beaucoup de chimistes. Les innombrables phénomènes d'isomérie, qui auparavant rendaient ce domaine si difficilement accessible, car bien peu étaient capables d'embrasser l'ensemble des faits, ajoutaient, maintenant qu'ils étaient expliqués d'une façons simple et claire, un attrait exceptionnel à ces recherches. Et ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que ces travaux confirmèrent absolument les vues de Kékulé ; celles-ci n'ont dû être modifiées en aucun point, et si quelques résultats isolés ont paru un instant les contredire, ils ont bientôt été reconnus inexacts. Mais grâce aux innombrables faits qui furent découverts, on dut élargir et compléter ces hypothèses.

Je dois mentionner en premier lieu le problème de la *déter-*

(7) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XII, 311.

(8) *Ibid.*, CVI, 123 ; CIX, 286 ; CXIII, 334 ; CXVII, 1 ; *Suppl.* I, 100 ; CXXI, 257, etc. ; comp. aussi *Phil. Trans.*, 1864, III, 667, etc.

(9) *Lehrb.*, II, 703.

mination de la position chimique ; simplement signalé par Kékulé (10), il fut complètement résolu par la suite.

On comprend sous le nom de détermination de la position dans la série aromatique la fixation des relations réciproques des substituants introduits dans la benzine. Il est évident que cette question ne commence à avoir un sens que pour les produits disubstitués. Ici les trois isomères possibles d'après Kékulé ont reçu les noms d'*ortho*, *méta* et *para*, et il s'agit à présent de savoir comment on doit se représenter leur constitution. Le premier pas dans cette direction fut fait par Baeyer (11), qui, après que Fittig (12) eut prouvé que le mésitylène est un triméthylbenzène, déduisit de sa formation l'idée que les trois groupes méthyle y sont disposés symétriquement, c'est-à-dire que le mésitylène et l'acide isophtalique sont des composés méta. Cette hypothèse fut démontrée plus tard par une étude exacte des produits de substitution du mésitylène (13). Ensuite Graebe, par ses discussions et ses expériences sur la nature de la naphtaline (14), a prouvé que ce corps, et par conséquent l'acide phtalique, doivent être rangés parmi les combinaisons ortho. Enfin Ladenburg, se basant sur les expériences de Hübner et Pétermann (15), a démontré (16) que l'acide téréphtalique et l'acide paraoxybenzoïque appartiennent à la série para. Une idée curieuse et originale pour la solution du problème est due à Kœrner (17), qui a montré que si, dans un produit disubstitué dont les deux substituants sont identiques, on introduit un troisième élément ou groupe univalent, trois isomères sont possibles si le corps primitif appartenait à la série méta, deux s'il était un composé ortho et un seul, s'il était un composé para. Par cette méthode, il a déterminé lui-même la constitution des dibromobenzènes et Griess (18) celle des phénylènes-diamines.

(10) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVII, 174
(11) *Ibid.*, CXL, 306.
(12) *Zeitschr. Chem.*, 1866, p. 515.
(13) Ladenburg, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLXXIX, 163
(14) *Ibid.*, CIL, 22.
(15) *Ann. chem. Pharm.*, CIL, 129.
(16) *Ber chem. Ges.*, II, 140.
(17) *Gazetta chimica itaviana*, 1874, IV, 305 ; *Jahresber.* 1875. p. 299.
(18) *Ber. chem. Ges.*, 1874, p. 1226.

Après avoir ainsi déterminé la constitution de quelques combinaisons, il s'agissait maintenant de la rapporter aux autres combinaisons par des réactions nettes, et l'on aurait résolu le problème pour les benzines disubstituées. Non seulement ceci est devenu parfaitement possible, mais on a même déterminé la position des substituants pour des produits d'un ordre de substitution plus élevé. Dans toutes ces recherches, dont beaucoup sont très étendues, et qui ne pouvaient être exécutées que par la coopération de forces nombreuses, les réactions de Griess (voir plus haut) ont rendu des services essentiels.

Ce qui est encore d'une importance capitale pour la théorie des combinaisons aromatiques, c'est qu'on ait réussi, en partant de la tétratomicité du carbone et d'une série de faits rigoureusement établis, à démontrer deux propositions fondamentales pour la constitution du benzène : 1° l'égalité des hydrogènes de la benzine, et 2° la symétrie de deux paires d'atomes d'hydrogène par rapport à la troisième paire (19).

Il faut vous dire cependant qu'au sujet de la formule de la benzine, c'est-à-dire des liaisons réciproques des atomes de carbone contenus dans la molécule de ce corps, il s'est élevé une longue controverse, où l'on a fait remarquer que la formule de Kékulé ne satisfait pas complètement aux deux propositions, c'est-à-dire n'en rend pas parfaitement compte (20). Il en est résulté que la formule dite *prismatique* est la seule qui soit capable de donner une image claire des relations d'isomérie, de même que, d'après Thomson, elle est d'accord avec les effets thermiques, (Wærmetœnungen) et, d'après R. Schifff, elle permet de donner une expression exacte des volumes moléculaires de la benzine et de ses dérivés (21). Néanmoins la formule hexagonale de Kékulé a été généralement conservée, parce qu'elle

(19) LADENBURG, *Théorie der arom*, *Verb*, Braunschweig, 1876 ; LADENBURG, *Ber chem. Ges.*, X, 1224 ; WROBLEWSKY, *Ann. Chem.*, CXCII, 196.

(20) LADENBURG, *Ber Chem. Ges.*, II, 140.

(21) LADENBURG, *ibid.*, XIII, 108 ; voir aussi THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.*, IV Band, SCHIFF, *Ann Chem*, CCXX, 307. D'après SCHRŒDER (*Wied. Ann.*, XV, 667), ceci est aussi vrai pour la réfraction moléculaire, tandis que d'après BRÜHL (*Ann*, CC, 229) c'est le contraire qui a lieu.

est supérieure à l'autre formule sous beaucoup de rapports, surtout au point de vue des produits d'addition d'hydrogène (22).

Parmi les travaux importants qui furent provoqués par les recherches de Kékulé, je n'en examinerai qu'un seul, que je considère comme présentant le plus d'intérêt ; je veux parler du travail de Graebe sur les quinones.

Kékulé avait exprimé une idée particulière au sujet de la quinone découverte par Woskresensky (23), (24) Elle devait contenir une chaîne ouverte de 6 atomes de carbone qui étaitent, comme dans la benzine, unis entre eux alternativement par une et par deux valences. Græbe (25) lui oppose une autre vue, selon laquelle la quinone serait un dérivé de la benzine dans laquelle deux atomes d'hydrogène seraient remplacés par deux atomes d'oxygène qui s'unissent entre eux. Il fonde cette opinion principalement sur les relations déjà connues de la quinone et de l'hydroquinone et sur la transformation du chloranile en hexachlorobenzène par le perchlorure de phosphore. Ces raisons étaient si frappantes que la manière de voire de Graebe fût généralement acceptée, bien qu'on trouvât peu de temps après que la quinone n'était pas un composé ortho, comme Graebe le croyait, mais bien un composé para (26). Dans la suite Graebe s'occupa encore d'autres quinones et arriva à l'étude de l'alizarine, dont il voulait démontrer la nature quinonique. En collaboration avec Liebermann, il montra d'abord, en se servant d'une méthode découverte par Baeyer (27) que ce corps n'est pas un dérivé de la naphtaline, comme on le pensait alors, mais qu'on peut le faire dériver de l'anthracène, que c'est une quinone, la dioxyanthraquinone (28). Plus tard, en 1869, il réussit à faire la synthèse de cette matière colorante estimée (29), qui fût bientôt préparée industriellement suivant une méthode élaborée par

(22) Baeyer, *Ann. Chem.*, CCXXXXV, 103 ; CCLI, 257 , CCLVI, 1 ; CCLVIII, 145 , CCLXVI, 169 ; CCLXIX, 145.

(23) *Ann. der Chem. u. Pharm* , XXVII, 268.

(24) *Ibid.*, CXXXVII, 134.

(25) *Ibid.*, CXLI, 1

(26) Petersen, *Ber. Chem. Ges.*, VI, 368 et 400.

(27) *Ann. Chem.*, CXL, 295.

(28) *Ber. Chem. Ges.*, I, 49.

(29) *Ann. Chem. Suppl.*, 7, 257 ; *Ber. Chem. Ges.*, II, 14.

Graebe, Liebermann et Caro (30) et qui devait créer une des grandes industries de notre époque.

D'une façon générale, on peut soutenir que la théorie des combinaisons aromatiques a été d'une grande influence sur la technique industrielle, principalement sur la technique des matières colorantes. Car, bien que l'industrie des couleurs d'aniline eût été créée indépendamment de ces recherches en grande partie par les vastes travaux de Hofmann sur l'aniline et les bases homologues, bien que les premières couleurs d'aniline eussent été découvertes et utilisées longtemps avant la publication du célèbre travail de Kékulé, la mauvéine par PerKin (31) en 1856 et la fuchisine par Verguin (32) en 1859, après avoir déjà été observée auparavant par Natanson (33), Hofmann (34), etc., il n'en est pas moins vrai que le développement ultérieur de cet industrie dépend de la connaissance précise de la constitution des substances aromatiques. A ce sujet rappelons seulement la découverte de l'ortholuidine par Rosenstiehl (35) et l'explication de la nature chimique de la rosaniline qui préparée par Hofmann (36), a été complètement donnée par O. et E. Fischer (37).

La fabrication d'autres classes de matières colorantes s'est créée indépendamment de la théorie, mais s'est développée sous son influence ; par exemple celle des couleurs phénoliques, dont le premier représentant est l'acide rosolique découvert par Kolbe et Schmidtt (38) et en même temps par J. Persoz (39), et qui ont acquis une grande extansion par les phtaléïnes, découvertes et étudiées par Baeyer (40) ; de même l'industrie des

(30) *Ber. Chem. Ges.*, III, 359.

(31) PERKIN, *Zeitschr. Chem.*, 1861, p. 700 ; *Ann. Chem.*, CXXXI, 201.

(32) *Dingl. polyt. Journ.*, CLIV, 235 et 397.

(33) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCVIII, 297.

(34) *Jahresber.*, 1858, p. 351.

(35) *Zeitschr. Chem.*, 1868, p. 557 ; *ibid.*, 1869, p 190.

(36) *J. pr. Chem.*, LXXXVII, 266 ; *Jahresber.*, 1863, p 417 , *ibid.*, 1864, p. 819 ; *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXII, 160 et 289.

(37) *Ann. Chem.*, CXCIV, 242.

(38) *Ibid.*, CXIX, 169.

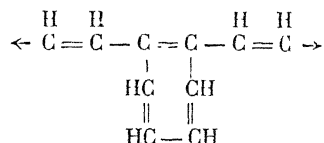
(39) Brevet français du 21 juillet 1862.

(40) *Ann. Chem.*, CLXXXIII, 1 et, CCII, 36.

couleurs azoïques, qui doit tant aux importants travaux de Griess.

Les conceptions de Kékulé sur les combinaisons aromatiques eurent une influence plus directe sur nos idées concernant les hydrocarbures complexes.

Dans un intéressant mémoire sur les acides aromatiques, qui contient une critique des vues de Kékulé, Erlenmeyer (41) donne à la naphtaline $C^{10}H^8$ la formule suivante :

```
   H   H           H   H
← C = C — C = C — C = C →
          |   |
         HC   CH
          ‖   ‖
         HC — CH
```

D'après cela, on pouvait la supposer formée de deux hexagones benzéniques avec deux atomes de carbone communs. Graebe a rendu cette idée très probable par ses recherches expérimentales et théoriques (42). La synthèse de la naphtaline au moyen du phénylbutylène par Aronheim (43) et surtout la synthèse de l'α-naphtol par Fittig (44), en admettant la formule hexagonale de la benzine, témoignent en faveur de cette idée. Ceci conduit à admettre l'existence de deux isomères pour les dérivés monosubstitués de la naphtaline, et en effet, Faraday avait déjà préparé deux acides naphtalène-sulfoniques (45), et depuis lors beaucoup de cas analogues ont été observés. On a même pu faire des déterminations de position avec un très haut degré de probabilité et ici encore, après une étude approfondie de la série de la naphtaline, on trouve une excellente concordance entre les faits et la théorie (46).

L'anthracène, la matière première de tant de combinaisons intéressantes et de matières colorantes précieuses, est depuis

(41) *Ann. Chem.*, CXXXVII, 327.

(42) *Ibid.*, CXLIX, 1.

(43) *Ibid.*, CLXXI, 233.

(44) Fittig et Erdmann, *Ber. Chem. Ges.*, XVI, 43 ; *Ann. Chem.*, CCXXVII, 242.

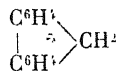
(45) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXXIV, 164.

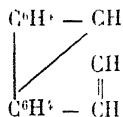
(46) Voir surtout Reverdin et Nœlting, *Ueber die Konstitution des Naphtalins*, Genève, 1880 ; Liebermann et Dittler, *Ann. Chem.*, CLXXXIII, 228.

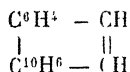
longtemps reconnu comme un hydrocarbure à chaîne fermée, comme un « noyau dérivable de la benzine ». Dans leur première communication sur la relation entre l'alizarine et l'anthracène, Graebe et Liebermann (47) ont établi pour ce dernier une formule dans laquelle il apparaît comme constitué par trois molécules de benzine ayant quatre atomes de carbone communs. Plus tard, dans leur mémoire détaillé, outre cette formule, il en ont donné une autre pour l'anthracène, qui toutefois leur paraît moins probable. Après la découverte du phénanthrène, isomère de l'anthracène, et une étude approfondie de ce corps que nous devons aux recherches à peu près simultanées de Graebe et Glaser (48) et de Fittig et Ostermeyer (49), la formule première de l'anthracène fùt reconnue comme devant appartenir au phénanthrène, et on conserva la seconde formule pour l'anthracène. Elle répond à toutes les exigences, ce qui est étonnant dans ce groupe de l'anthracène où les cas d'isomérie sont si nombreux, et elle peut nous donner une image nette des belles synthèses de l'anthraquinone, de l'alizarine, de la quinizarine et de la purpurine, effectuées par Kékulé et Franchimont (50), par Baeyer et Caro (51) et par Picard (52) ; en même temps elle exprime très clairement les relations entre l'anhydride phtalique et l'anthraquinone.

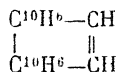
Aujourd'hui la constitution du fluorène, du fluoranthène, du chrysène, du picène, du rétène et du pyrène, de même que les relations de ces corps à la benzine, est expliquée. Le fluorène $C^{13}H^{10}$, découvert par Berthelot (53), a été obtenu par Fittig (54) dans la distillation de la diphénylène-cétone sur de la poudre de zinc et a été ainsi reconnu comme du diphénylène-méthane :

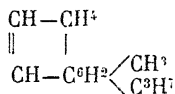
(47) *Ber. Chem. Ges.*, I, 49.
(48) *Ibid.*, V, 861 et 968 ; *Ann. Chem.* CLXVII, 131.
(49) *Ber. Chem. Ges.*, V, 933 ; *Ann. Chem.*, CLXVI, 361 ; comp. aussi Hayduck, *Ann. Chem.*, CLXVII, 177.
(50) *Ber. Chem. Ges.*, V, 908.
(51) *Ibid.*, VII, 972 et VIII, 152.
(52) *Ibid.*, VII, 1785.
(53) *Bull. Soc. Chim.*, VIII, 242.
(54) *Ber Chem. Ges.*, VI, 187 ; *Ann. Chem.*, CXCIII, 134.

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \diagdown \\ | \qquad \rangle CH^2 \\ C^6H^4 \diagup \end{array}$$

Le fluoranthène (Idryle), $C^{15}H^{10}$ isolé par Goldschmidt (55) des dépôts (Stupp) des chambres de condensation des minerais de mercure, et qui se trouve aussi dans le goudron de houille (56), est peut-être un diphénylène-propylène.

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CH \\ | \quad \diagup \\ | \qquad CH \\ | \qquad \| \\ C^6H^4 - CH \end{array}$$

Le chrysène $C^{18}H^{12}$ a été reconnu, par suite d'une synthèse de Graebe (57) comme un naphtylphénanthrène :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - CH \end{array}$$

c'est-à-dire comme un phénanthrène dans lequel un groupe phénylène est remplacé par un groupe naphtylène, tandis que le picène, $C^{22}H^{14}$, peut être considéré comme un phénanthrène dans lequel les deux groupes phénylène sont remplacés par deux groupes naphtylène (58) :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - CH \end{array}$$

Le rétène, $C^{18}H^{18}$, est d'après les recherches de Bamberger et Hooker (59) un méthyl-propyl-phénanthrène :

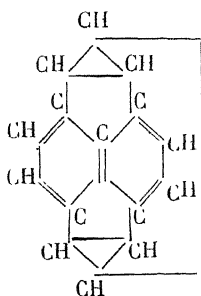
$$\begin{array}{l} CH - CH^4 \\ \| \qquad | \\ CH - C^6H^2 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown C^3H^7 \end{array} \end{array}$$

(55) *Ber. Chem. Ges.*, X, 2022.

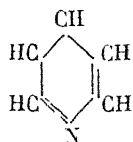
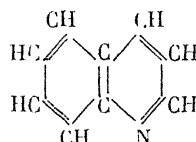
(56) Fittig et Gebhardt, *Ber. Chem. Ges.*, X, 2143, *Ann. Chem.*, CXCIII, 142 ; Fittig et Liepmann, *ibid*, CC, 3.

(57) *Ber. Chem. Ges.*, XII, 1078.

(58) Bamberger et Chattaway, *Ber. Chem. Ges.*, XXVI, 1751, et *Ann. Chem.*, CCLXXXIV, 52 ; Hirn, *Ber. Chem. Ges.*, XXXII, 3341.

(59) *Ber. Chem. Ges.*, XVIII, 1024 et 1750 ; *Ann. Chem.*, CCXXIX, 102.

Enfin le pyrène $C^{16}H^{12}$ est du naphtalène condensé avec deux noyaux benzéniques (60).

Il est d'autres travaux qui paraîtront peut-être d'une plus grande importance que ces recherches, ce sont ceux qui font voir une relation entre la benzine et certaines combinaisons azotées, notamment les alcaloïdes. Ce domaine, ouvert seulement depuis quelques dizaines d'années, a déjà fourni tant de résultats remarquables que je ne puis négliger de vous le faire connaître.

L'analogie des formules de la benzine C^6H^6 et du naphtalène $C^{10}H^8$, d'une part, avec celles de la pyridine C^5H^5N et de la quinoléine C^9H^7N, d'autre part, a donné lieu à cette hypothèse que les deux dernières combinaisons peuvent dériver des premières en supposant un groupe CH remplacé par N, et l'on a établi pour la pyridine et la quinoléine les formules :

Pyridine

Quinoléine

Cette idée fut d'abord connue par des communications privées de Kœrner et s'appelle généralement l'hypothèse de Kœrner. Elle fut ensuite publiée par Dewar (61).

Un grand nombre de faits peuvent être invoqués pour la soutenir ; je ne mentionnerai que les plus importants.

Anderson, qui a découvert la pyridine, avait déjà trouvé à

(60) Bamberger et Philip, *Ann. Chem.*, CCXXXX, 158.
(61) *Zeitschr. Chem.*, 1871, p. 117.

côté de celle-ci, dans l'huile animale, un certain nombre de bases homologues (62). L'étude plus complète du goudron animal n'a donné jusqu'ici que des méthylpyridines (63), de même que dans le goudron de houille il y a surtout des méthylbenzènes. On connaît cependant des pyridines éthylées et propylées (64). A l'oxydation, ces bases se comportent exactement comme les benzines alkylées, c'est-à-dire que chaque chaîne latérale, par une oxydation suffisante, fournit un groupe CO^2H, de sorte que de la basicité de l'acide obtenu on peut juger du nombre de chaînes latérales de la base examinée (63) (64).

Les relations d'isomérie dans la pyridine sont bien plus compliquées que dans la benzine, car les atomes d'hydrogène n'ont pas la même valeur ; comme Weidel l'a le premier signalé il doit exister trois produits monosubstitués différents (65). Cette conclusion est vérifiée par l'expérience, car on connaît trois acides pyridine-monocarboniques (66), trois méthylpyridines (67), et trois éthylpyridines (68). La détermination de la position dans la série pyridique a été faite avec assez de certitude par Skraup (69).

La synthèse de la pyridine par Ramsay (70), sur le modèle de la célèbre synthèse de la benzine au moyen de l'acétylène par

(62) *Ann. Chem.*, LX, 86 ; LXX, 32 , LXXV, 82 ; LXXX, 44 ; XCIV, 358 ; voir aussi Unverdorben, *Pogg. Ann.*, XI.

(63) Weidel, *Ber. Chem. Ges.*, XII, 1889 , Ladenburg et Roth, *ibid*, XVIII, 47 et 913.

(64) Williams, *Jahresber für Chem.*, 1855, p 549 , 1864, p. 437 ; Cahours et Etard, *Compt.-rend.*, XCII, 1079 . Ladenburg, *Ber. chem. Ges*, XVI, 2059 ; XVII, 772 et 1121 , XVIII, 1587 ; Hofmann, *ibid.*, XVII, 825.

(65) *Ber. chem. Ges.*, XII, 2012

(66) Huber, *Ann. Chem.*, CXLI, 271 , *Ber. chem. Ges.*, III, 849 ; Weidel, ibid , XII, 1969 ; Skraup, *ibid.*, XII, 2232.

(67) Weidel, *Ber.*, XII, 1989 ; Behrmann et Hofmann, *ibid*, XVII, 2681.

(68) Wischnegradski, *ibid.*, XII, 1480 , Ladenburg, *ibid*, XVI, 2059

(69) Skraup et Cobenzl, *Monatsh*, IV, 450 ; comp. aussi Ladenburg, *Ber. chem. Ges.*, XVIII, 2967.

(70) *Ber. chem. Ges.*, X, 736.

Berthelot (71), ainsi que celle des dérivés de la pyridine (72) peut être invoquée en faveur de la formule de la pyridine. Enfin le passage des dérivés de la pyridine à ceux de la benzine est important à ce point de vue (73).

La formule de la quinoléine a tout d'abord été fondée sur de nombreuses synthèses, dont je citerai la première, celle de Kœnig (74), puis celle de Baeyer (75) et celle de Skraup (76), qui est devenue si importante pour tout le groupe ; cette dernière est la réalisation d'une idée de Graebe (77).

La quinoléine est aussi le point de départ (noyau) d'un grand nombre de combinaisons qui se forment de la quinoléine ou qui se transforment en elle de la même façon que les combinaisons aromatiques proviennent de la benzine où reviennent à ce carbure.

Il faut signaler aussi les rapports de la pyridine et de la quinoléine, qui sont tout à fait analogues à ceux de la benzine et de la naphtaline,de même que cette dernière se transforme par oxydation en acide benzène-orthodicarbonique (phtalique) (78), ainsi la quinoléine, selon Hoogewerf et van Dorp (79), donne par oxydation un acide ortho-(αβ)-pyridine-dicarbonique. Ces chimistes ont aussi isolé l'isoquinoléine du goudron de houille (80) et immédiatement reconnu sa constitution, qui a été confirmée plus tard par une série de synthèses (81). L'existence de cette base et sa formule sont une nouvelle confirmation de notre conception des rapports de la pyridine et de la quinoléine.

Un fait de haute importance, c'est que les principaux alcaloï-

(71) *Ann de Chim. et Phys.*, (4), IX, 469

(72) Hantzsch, *Ann. Chem.*, CCXV, 1 ; Pechmann et Welsh, *Ber. chem. Ges.*, XVII, 2384 , Behrmann et Hofmann, *ibid* , XVII, 2681.

(73) Ladenburg, *Ber. chem. Ges.*, XVI, 2059.

(74) *Ibid.*, XII, 453.

(75) *Ibid.*, XII, 460.

(76) *Monatsh.*, I, 317 ; II, 141.

(77) *Ann. Chem.*, CCI, 333.

(78) Laurent, *Ann. de Chim. et Phys.*, LXI, 113 , *Ann. der Chem. u Pharm.*, XIX, 38 et XLI, 98.

(79) *Ber. chem. Ges.*, XII, 747.

(80) *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, IV, 125 et 285 (1885).

(81) Gabriel, *Ann. de Chim. et Phys.*, LXI, 1655 et 2361 ; Le Blanc, *ibid.*, XXI, 2299 ; E. Fischer, *ibid.*, 764, etc.

des sont des dérivés de la pyridine et de la quinoléine (ou bien des hydrodérivés correspondants) de la même façon que les huiles aromatiques sont des dérivés de la benzine. Le premier exemple a été trouvé par Gerhardt en 1842, quand il a observé que la quinoléine est un produit de décomposition de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine (82). En 1867, Huber obtint par oxydation de la nicotine un acide $C^6H^5NO^2$ (83), qu'il reconnut trois ans plus tard comme étant de l'acide pyridine-carbonique (84), ce qui fut d'abord mis en doute et ensuite vérifié (85). La pipéridine (86) découverte par Wertheim et Rochleder dans le dédoublement de la pipérine, et dont la formule exacte a été établie par Cahours (87) et Anderson (88), a été considérée par Hofmann comme une hydropyridine (89), conception qui a été démontrée par Kœnigs et autres (90).

Ces faits et quelques autres, qui rendaient indubitables les rapports des bases naturelles et de la pyridine (91), conduisirent Wischnegradsky à la conception que nous avons exprimée sur la constitution des alcaloïdes (92), qui fut un an plus tard discutée plus complètement par Kœnigs (93) et solidement établie. Depuis elle n'a fait que gagner en étendue, principalement par la découverte d'une série de faits qui viennent l'appuyer. Ainsi Weidel, par oxydation de la berbérine, a obtenu

(82) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLII, 310, XLIV, 279.

(83) *Ann. Chem.*, CXLI, 271.

(84) *Ber. chem. Ges*, III. 849.

(85) Weidel, *Ann. Chem.*, CXLV, 328, et Laiblin, *ibid*, CXLVI, 129.

(86) *Ibid.*, LIV, 254 et LXX, 58.

(87) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XXXVIII, 76.

(88) *Ibid.*, LXXXIV, 345.

(89) *Ber chem. Ges*, XII, 986

(90) *Ibid.*, XII, 2341 ; Schotten, *ibid.*, XV, 421 ; Hofmann, *ibid*, XVI, 586 ; Ladenburg, *ibid*, XVII, 156, 388. Ladenburg et Roth, *ibid.*, XVII, 513.

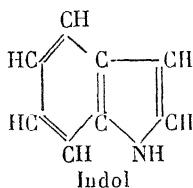
(91) Weidel, *Ann. Chem.*, CLXXIII, 76. Ramsay et Dobbie, *Ber. chem. Ges.*, XI, 324.

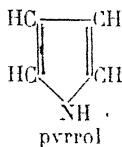
(92) *Ber. chem. Ges.*, XII, 1506 ; comp. aussi Ladenburg, *ibid.*, XII, 974.

(93) *Studien über die Alkaloïde*, Münich, 1880.

un acide pyridine-tricarbonique (94) ; Gerichten (95) put retirer l'acide pyridine-dicarbonique de la narcotine, et Ladenburg (96) préparer la dibromo-pyridine avec l'atropine ; Hofman (97) a transformé la conicine en propylpyridine. Du reste dans ces derniers temps, après qu'on eût trouvé que certains alcaloïdes sont des dérivés du pyrrol, (97 *a*) de l'isoquinoléine, de la morpholine, etc., une conception beaucoup plus générale s'est fait jour, d'après laquelle « les combinaisons basiques que l'on rencontre dans la nature contiennent au moins un atome d'azote dans un système cyclique » (98).

Les résultats qui sont la conséquence des formules que nous avons indiquées pour la pyridine et la quinoléine ont fait qu'on a tenté d'introduire une vue analogue pour d'autres corps. En premier lieu, je dois mentionner la formule qui fut proposée en 1869 par Baeyer et Emmerling (99) pour l'indol (100), la substance mère de la plupart des dérivés de l'indigo :

CH
HC C——CH
HC C CH
CH NH
Indol

Il apparaît donc comme un double noyau, ainsi que la naphtaline et la quinoléine. Cette idée acquit une importance plus grande lorsqu'un peu plus tard Baeyer et Emmerling (101) considérèrent le pyrrol lui-même comme un « anneau ». Il y avait alors entre le pyrrol et l'indol la même relation qu'entre la pyridine et la quinoléine, ou qu'entre la benzine et le naphtalène :

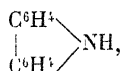
HC——CH
HC CH
NH .
pyrrol

(94) *Ber. chem. Ges.*, XII, 410, 947.
(95) *Ann. Chem.*, CCX, 101.
(96) *Ibid.*, CCXVII, 148.
(97) *Ber. chem. Ges.*, XVII, 825
(97*a*) Voir *Ciamician, Ber.*, 37, 4200
(98) Ladenburg, *Ann. Chem.*, CCCI, 117 Anmerk.
(99) *Ber. chem. Ges.*, II, 679.
(100) Baeyer, *ibid.*, I, 17.
(101) *Ber. chem. Ges.*, III, 517.

On a :

C^6H^6, benzine	$C^{10}H^8$, naphtaline
C^5H^5N, pyridine	C^9H^7N, quinoléine
C^4H^5N, pyrrol	C^8H^7N, indol

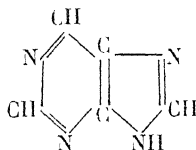
En même temps Limpricht a découvert (102) le tétraphénol ou furfurane, (mieux furane) C^4H^4O, auquel on donne une formule semblable à celle du pyrrol, en remplaçant le groupe NH par O. A ce corps se rattache le thiophène C^4H^4S (103) découvert par V. Meyer ; on l'envisage comme du furane sulfuré, et par ses nombreux dérivés il a déjà acquis une certaine importance. La ressemblance que le thiophène et ses dérivés présentent avec la benzine et les dérivés de celle-ci sont très remarquables.

Mentionnons encore le carbazol découvert par Fritzsche (104) et que Graebe (105) considère comme un fluorène où CH^2 est remplacé par NH.

$$\begin{array}{l} C^6H^4\diagdown \\ \;| \qquad \rangle NH, \\ C^6H^4\diagup \end{array}$$

et l'acridine (106) trouvée par Graebe et Caro dans l'anthracène brut, et qui est envisagée comme un anthracène (107) ou un phénanthrène (108) azoté. Ajoutons encore le pyrazol (109), dont dérive l'antipyrine, la morpholine, qui d'après Knorr (110), est en relation étroite avec la morphine, la pinérazine (111) qui a été proposée comme dissolvant de l'acide urique, mais qui est inférieure en cela à la lysidine (112), qui ainsi que les glyoxalines, dérive de l'imidazol. Enfin citons la purine (113) qui,

(102) *Ibid.*, III, 90.
(103) *Ibid.*, XVI, 1465.
(104) *Journ. f. pr. Chem.*, LXXIII, 286 ; CI, 342.
(105) *Ann. Chem.*, CLXVII, 125, et CLXXIV, 18.
(106) *Ibid.*, CLXVIII, 265.
(107) Riedel, *Ber. chem. Ges.*, XVI, 1609 ; Bernthsen et Bender, *ibid.*, XVI, 1803.
(108) Ladenburg, *ibid.*, XVI, 2061 ; Graebe, *ibid.*, XVII, 1370.
(109) Buchner, *Ber. chem. Ges.*, XXII, 2165 ; Balbiano, *ibid.*, XXIII, 1106.
(110) *Ibid.*, XXII, 2084 ; *Ann. Chem.*, CCCI, 1.
(111) Ladenburg et Abel, *Ber. chem. Ges.*, XXI, 758 ; Wolf, *ibid.*, XXVI, 724.
(112) Ladenburg, *Ber. chem. Ges.*, XXVII, 2952.
(113) E. Fischer, *ibid.*, XXXI, 2550.

comme substance mère de l'acide urique et de la caféine, a acquis une grande importance. On peut la considérer comme une fusion de la pyrimidine et de la glyoxaline

```
        CH
     N//  \C———N
     |     ||   ||
    CH\\  /C\  /CH
        N     NH
```

D'autre part, la purine se présente comme de l'indol où trois groupes CH auraient été remplacés par trois atomes d'azote.

Je vous ai déjà dit (voir p. 110) que toutes ces recherches sur la constitution des corps organiques ont été provoquées par les nombreuses isoméries que le chimiste rencontre à chaque pas et qui exigent que les formules en représentent la cause. On ne peut nier que la théorie de la valence des éléments ne satisfasse à cette exigence dans une large mesure, et en cela réside sa haute importance, tandis, que, d'autre part, il faut bien avouer que les bases de cette doctrine sont encore loin d'être nettes et précises ; je me propose d'examiner ce point dans la prochaine leçon. Maintenant je vous ferai observer que la possibilité de l'explication de ces isomères nous est non seulement donnée par nos connaissances théoriques assez avancées, mais encore par l'énorme quantité des matériaux fournis par l'expérience. Nous la devons en grande partie à une méthode qui, bien que reconnue praticable depuis longtemps déjà, n'a acquis sa puissance et son importance qu'à une époque récente. Je veux parler de la synthèse. Elle est d'ailleurs dans bien des cas, non le moyen, mais le but des efforts.

Dans une précédente leçon (la septième), je vous ai cité la première synthèse d'un corps organique, celle de l'urée par Wœhler, et je vous ai dit l'importance de cette expérience pour la philosophie naturelle. Ce n'est que beaucoup plus tard qu'on a obtenu des résultats semblables pour d'autres corps, et c'est grâce à l'œuvre considérable de Berthelot (114) que la valeur de cette méthode a été mise en lumière. Ce savant a réalisé la synthèse d'un certain nombre de corps particulièrement intéressants, gaz de marais, éthylène, alcool, acide formique, benzine, etc.

(114) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, 1860.

L'ancienne méthode analytique ne suffit pas toujours, on l'a vu dans bien des cas, pour établir la constitution d'un corps composé ; elle a besoin d'être complétée par la méthode synthétique. C'est presque toujours l'analyse qui va la première, et à peu d'exceptions près c'est la synthèse qui termine l'étude d'un corps.

A ce point de vue, les synthèses de quelques corps importants méritent d'être rappelées (voir p. 109). En 1850, l'alanine fut préparée par Strecker (115) au moyen de l'aldéhydate d'ammoniaque, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique. Cinq ans plus tard, Zinin (116) obtint l'essence de moutarde au moyen de l'iodure d'allyte et du sulfocyanate de potassium ; la relation de ce corps avec l'essence d'ail avait été établie longtemps auparavant par Wertheim (117). Le glycocolle a été préparé synthétiquement par Perkin et Duppa (118) avec l'acide bromacétique et l'ammoniaque, et par la même méthode Hüfner (119) obtint plus tard la leucine. L'acide racémique synthétique a été obtenu par Perkin et Duppa (120) en partant de l'acide dibromosuccinique, et l'acide malique synthétique par Kékulé (121), au moyen de l'acide monobromosuccinique. Nous devons la synthèse de la taurine à Kolbe (122), qui l'obtenait avec l'acide iséthionique. L'anthracène fut obtenu artificiellement par Limpricht (123) en faisant bouillir du chlorure de benzyle avec de l'eau. La guanidine a été préparée par Hofmann (124) avec la chloropicrine et par Erlenmeyer (125) avec la cyanamide et l'ammoniaque. Volhard (126) a produit la créatine synthétiquement au moyen de l'acide chloracétique, qu'il transformait par la méthylamine en sarcosine, et celle-

(115) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 29.
(116) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCV, 128.
(117) *Ibid.*, LV, 297.
(118) *Ibid.*, CVIII, 112.
(119) *Journ. pr. Chem.*, (2), I, 6.
(120) *Chem. Soc.*, XIII, 102 ; *Ann. der Chem.*, CXVII, 130.
(121) *Ann. der Chem.*, CXVII, 120.
(122) *Ibid.*, CXXII, 33.
(123) *Ibid.*, CXXXIX, 308.
(124) *Ber. chem. Ges.*, I, 145.
(125) *Ann. der Chem.*, CXLVI, 259.
(126) *Zeitschr. f. Chem.*, 1869, p. 318.

ci par la cyanamide en guanidine. La picoline et la collidine furent préparées synthétiquement par Baeyer (127) avec l'aldéhydate d'ammoniaque, l'acide crotonique par Kékulé (128) avec l'aldéhyde, et la glycérine par Friedel et Silva (129) en partant de l'acétone. Au moyen de la triméthylamine, Wurtz (130) a transformé la chlorhydrine du glycol en choline (névrine), tandis que Reimer et Tiemann (131) obtenaient la vanilline du guaïacol. Grimaux prépara synthétiquement l'allantoïne (132), l'alloxantine (133) et l'acide citrique (134) ; Erlenmeyer, la tyrosine (135) ; Ladenburg, la pipéridine (136) et la conicine (137), et Horbaczewsky, l'acide urique (138). Je signalerai d'une façon particulière la synthèse du bleu d'indigo par Baeyer (139), non seulement parce qu'elle nous a appris la préparation et la constitution de cette importante matière colorante, mais encore parce qu'elle a été réalisée grâce à des réactions nouvelles et spéciales.

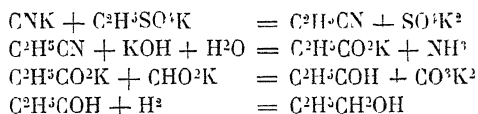
On doit une attention marquée aux méthodes générales qui permettent la synthèse de groupes entiers de composés, c'est pourquoi je vous indiquerai les plus importantes.

Frankland (140) a le premier réalisé la reconstruction des hydrocarbures : au moyen de l'iodure de méthyle et du zinc, il produisait le diméthyle (éthane) et par l'iodure d'éthyle et le zinc, le diéthyle (butane). Cette réaction a été étendue par Wurtz (141), qui traitait par le sodium des mélanges d'iodures alcooliques, méthode que Fittig et Tollens (142) ont appliquée

(127) *Ann. der Chem.*, CLV, 283.
(128) *Ibid.*, CLXII, 92.
(129) *Bull. Soc. chim.*, XX, 98.
(130) *Ann. Suppl.*, VI, 116.
(131) *Ber. chem. Ges.*, IX, 420.
(132) *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), XI, 389.
(133) *Jahresber.*, 1878, p. 361.
(134) *Compt. rend.*, XC, 1252.
(135) *Ann. Chem.*, CCXIX, 161.
(136) *Ber. chem. Ges.*, XVIII, 2956 et 3100
(137) *Ibid.*, XIX, 439 et 2578 ; *ibid.*, XXXIX, 786.
(138) *Monatsh. der Chem.*, 1882, p. 796 et 1885, p. 356.
(139) *Ber. chem. Ges.*, 1880, p. 2254.
(140) *Ann. der Chem.*, LXXI, 171 ; LXXIV, 41 ; LXXVII, 221
(141) *Compt.-rend.*, LIV, 587.
(142) *Ann. der Chem.*, CXXXI, 303.

pour la synthèse des carbures aromatiques. Ceux-ci peuvent aussi être préparés par une réaction due à Berthelot (143) et qui consiste à distiller un mélange de sels d'acide benzoïque et d'un acide gras. Une méthode synthétique a été élaborée par Zincke (144) et permet la préparation de carbures ayant deux groupes phényle ; elle consiste à faire agir le chlorure de benzyle sur les carbures aromatiques en présence de la poudre de zinc. Ces carbures s'obtiennent encore, d'après Baeyer, au moyen d'aldéhydes et de carbures aromatiques que l'on traite par des déshydratants (145). La méthode découverte par Friedel et Crafts (146) est d'une application très générale ; elle permet, à l'aide du chlorure d'aluminium, d'introduire dans un corps aromatique, des groupes d'espèces très différentes, avec élimination d'acide chlorhydrique ou d'eau, et de réaliser ainsi la synthèse d'hydrocarbures, de cétones, d'acides, etc.

La possibilité de passer, dans la série des alcools primaires, d'un terme au terme immédiatement supérieur, a été fournie par les recherches de Pelouze (147), Kolbe et Frankland (148), Piria (149) et Wurtz (150), c'est-à-dire par transformation de l'alcool en cyanure, acide, aldéhyde et alcool selon les équations suivantes :

$$CNK + C^2H^5SO^4K = C^2H^5CN + SO^4K^2$$
$$C^2H^5CN + KOH + H^2O = C^2H^5CO^2K + NH^3$$
$$C^2H^5CO^2K + CHO^2K = C^2H^5COH + CO^3K^2$$
$$C^2H^5COH + H^2 = C^2H^5CH^2OH$$

Lieben et Rossi (151) ont démontré la généralité de cette méthode. Il y a encore un autre moyen de passer d'un alcool à l'homologue immédiatement supérieur : on transforme le cyanure (nitrile) en amine par l'hydrogène naissant (Mendius (152) et on décompose l'amine par l'acide azoteux

(143) *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), XII, 81.
(144) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLIX, 367.
(145) *Ber. chem. Ges.* V, 1094.
(146) *Compt.-rend.*, LXXXIV, 1392, 1450 ; LXXXV, 74, etc.
(147) *Ann. der Chem.*, X, 249.
(148) *Ibid.*, LXV, 288 ; voir aussi Fehling, *Ann. der Chem.*, LXIX, 95.
(149) *Ibid.*, C, 104 ; comp. aussi Limpricht, *ibid.*, XCVII, 368.
(150) *Ibid.*, CXXIII, 140.
(151) *Ibid.*, CLXV, 109.
(152) *Ibid.*, CXXI, 129.

(Hunt) (153). Nous avions déjà parlé des synthèses des alcools secondaires et tertiaires (p. 249 et 251). La préparation des phénols en partant des hydrocarbures se fait par un procédé qui a été donné simultanément par Dussart, Kékulé et Wurtz (154).

Pour la synthèse des acides, l'éther acétacétique est, comme nous l'avons déjà dit (p. 251), devenu d'une grande utilité. Récemment on a aussi employé de la même façon l'éther malonique (155) et l'éther benzoyl-acétique (156), tandis que d'autre part on a pu, à l'aide des éthers acétacétique et malonique réaliser d'intéressants composés azotés synthétiques (157).

La réaction dite de Perkin (158), qui se relie aux observations de Bertagnini (159) et qui consiste dans l'action des aldéhydes sur les sels des acides organiques en présence d'un déshydratant, a permis de produire un grand nombre d'acides ; elle fût employée pour la première fois, quoique d'une façon un peu plus compliquée, pour la synthèse de la coumarine (160). Le passage déjà indiqué des nitriles aux acides a aussi été employé pour obtenir les acides polybasiques ; on peut avec Simpson (161) partir des cyanures des radicaux polyatomiques, ou bien, comme Kolbe (162) et H. Müller (163) l'ont montré, des acides cyanogénés. Du reste la première transformation d'un nitrile en un acide a déjà été effectuée par Pelouze (164), qui, en 1831, a transformé l'acide cyanhydrique en acide formique et, en chauffant le sel d'ammonium de ce

(153) *Jahresber,* 1849, p. 391.
(154) *Compt. rend ,* LXIV.
(155) CONRAD et BISCHOFF, *Ann. der Chem.*, CCIV, 121
(156) BAEYER, *Ber. chem. Ges.*, XV, 2705 ; BAEYER et PERKIN, *ibid.*, XVI, 2128.
(157) Comp. HANTZSCH, *Ann. der Chem.*, CCXV, 1 ; KNORR, *Ber. chem. Ges.*, XVII, 148, 540, 1635, etc. , RUGHEIMER, *ibid.*, XVII, 736
(158) *Ber. chem. Ges.*, VIII, 1599 ; comp. aussi FITTIG, *Ann. der Chem.*, CCXVI, 115 et CCXXVII, 48.
(159) *Ann. der Chem.*, C, 126.
(160) *Ibid.*, CXLVII, 230.
(161) *Ibid.*, CXVIII, 373 ; CXXI, 153.
(162) *Ibid.*, CXXXI, 348.
(163) *Ibid ,* CXXXI, 350.
(164) *Ann. de Chim. et Phys.*, XLVIII, 395.

dernier, a reformé l'acide cyanhydrique. Quelques années plus tard, Winkler (165) a transformé en acide mandélique l'essence d'amandes amères contenant de l'acide cyanhydrique, par une réaction qui fut exactement interprétée par Liebig (166). Les acides polybasiques purent être produits par un procédé donné par Wislicenus (167), tandis que pour la synthèse des acides phénoliques la réaction de Kolbe (168), qui consiste à traiter les phénates par de l'acide carbonique, est d'une grande importance. A cette synthèse se rattache celle des aldéhydes phénoliques par les phénates et le chloroforme, due à Reimer (169).

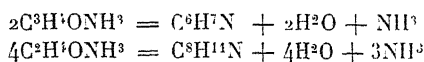
Enfin mentionnons encore ici la méthode de Hofmann (170) pour la préparation des bases alcooliques, qu'il a modifiée et perfectionnée dans ces derniers temps (171), et la méthode d'hydrogénation de Ladenburg (172), que son auteur a appliquée à la production des bases pipéridiques au moyen des pyridines, des diamines, au moyen des dinitriles, et qui depuis a été si souvent utilisée.

Dans toutes ces recherches on a été guidé par une pensée qui a déjà porté des fruits abondants et qui promet d'être encore d'une grande fécondité dans l'avenir. Je veux parler de l'idée de ce qu'on nomme les *phénomènes de condensation*, c'est-à-dire de la conception de ces formations, si fréquentes dans la nature et dans les réactions artificielles, de corps complexes au moyen de corps plus simples, où des molécules égales ou analogues s'unissent pour former une nouvelle molécule, le plus souvent avec élimination simultanée d'hydrogène, d'eau, d'ammoniaque, etc. Déjà Gerhardt avait signalé de telles réactions lorsqu'il avait formulé sa théorie des résidus (voir p. 170), mais

(165) *Ann. der Chem.*, XVIII, 310.
(166) *Ibid.*, XVIII, 319.
(167) *Ibid.*, CXLIX, 215.
(168) Kolbe et Lautemann, *ibid.*, CXV, 201 ; Kolbe, *J. pr. Chem.*, (3), X, 93.
(169) *Ber. chem. Ges.*, IX, 423.
(170) *Ann. der Chem.*, LXVI, 129 ; LXVII, 61 et 129 . LXX, 129 ; LXXIII, 180 ; LXXIV, 1, 33 et 117 ; LXXV, 356 ; LXXVIII, 253 ; LXXIX, 11.
(171) *Ber. chem. Ges*, XIV, 2725 et XV, 407, 752, 762.
(172) *Ibid.*, XVII, 156, 388, 772 ; XVIII, 1587, 2956, etc.

c'est seulement beaucoup plus tard qu'on leur a accordé l'attention qu'elles méritent. Berthelot est bien le premier qui les ait étudiés de près, et cela avec grand succès, comme en témoignent ses synthèses du benzène C^6H^6 au moyen de l'acétylène, du diphényle par le benzène, de l'anthracène par le toluène, etc. (173). Dans ces expériences, il a entre autres établi un fait qui depuis a été souvent constaté, qu'à haute température plusieurs molécules d'un hydrocarbure s'unissent avec élimination d'hydrogène en une nouvelle molécule.

Un peu plus tard, Baeyer a commencé à s'occuper de la même question ; il a d'abord fait une distinction entre la condensation et la polymérie, en ce sens que dans le premier cas les molécules qui s'associent sont unies par des liaisons du carbone, tandis que dans la polymérie elles le sont par des liaisons de l'oxygène ou de l'azote (174). Il voit clairement que pour la synthèse à proprement parler, la condensation seule a de la valeur, et il rappelle deux condensations très importantes qui avaient déjà été effectuées : la formation du mésitylène par Kane (175) au moyen de l'acétone, et la synthèse de l'aldéhyde cinnamique par Chiozza (176) au moyen de l'essence d'amandes amères et de l'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Il a ensuite appliqué ses idées théoriques à la synthèse de la picoline et de la collidine (177), qu'il obtint par la condensation de l'acroléine-ammoniaque et de l'aldéhydate d'ammoniaque :

$$2C^3H^4ONH^3 = C^6H^7N + 2H^2O + NH^3$$
$$4C^2H^4ONH^3 = C^8H^{11}N + 4H^2O + 3NH^3$$

Quelques années plus tard, Kékulé (178) a condensé deux molécules d'aldéhyde en aldéhyde crotonique et a expliqué par là la nature chimique de ce qu'on nommait l'acraldéhyde, déjà étudié par Lieben (179). Cette réaction fut plus tard étudiée

(173) *Bull. Soc. chim.*, VI, 268.
(174) *Ann. de Chem., Suppl.*, V, 79.
(175) *Ibid., Suppl.*, XXII, 278.
(176) *Ann. der Chem.*, XCVII, 350.
(177) *Ibid.*, CXLV, 283 et 297.
(178) *Ibid.*, CLXII, 77.
(179) *Ibid.*, CVI, 336, et *Suppl.*, I, 114

d'une façon approfondie par Wurtz (180), qui montra que les deux molécules d'aldéhyde s'unissent d'abord sans perte d'eau, pour faire de l'aldol, l'aldéhyde de l'acide β-oxybutyrique, qui ensuite se transforme par perte d'eau en aldéhyde crotonique. La généralité de cette intéressante réaction fut par la suite établie grâce aux recherches de divers expérimentateurs, particulièrement de Claisen (181).

L'idée de la condensation fut considérablement élargie dans ces derniers temps, puisqu'on désigna ainsi toute réaction où se produit une liaison carbonique des molécules réagissantes ; alors le mot devint synonyme de synthèse et perdit son sens propre et étymologique. Ainsi la réaction de Baeyer pour la formation de carbures au moyen des aldéhydes et du benzène ou bien de ses dérivés, et la méthode de Perkin pour la formation des acides non saturés au moyen des aldéhydes et des sels d'acides gras, furent désignées comme des condensations

L'idée de condensation a encore été modifiée dans un autre sens, en opposant aux phénomènes que nous avons signalés, aux phénomènes de condensation extérieure, les phénomènes de *condensation intérieure*. On comprend sous cette dénomination des réactions dans lesquelles une molécule d'un corps se transforme en une autre molécule, en perdant H^2, HCl, H^2O, NH^3, etc. ; ce sont donc des réactions qui se font dans l'*intérieur* d'une molécule, et pour lesquelles le mot condensation veut indiquer que les atomes deviennent plus serrés, c'est-à-dire s'unissent par plusieurs valences. A cette catégorie appartiennent beaucoup de phénomènes connus depuis longtemps, tels que la production de l'éthylène par l'alcool, de C^2Cl^4 par C^2Cl^6, des aldéhydes ou des cétones par les alcools, de l'oxyde d'éthylène par le glycol, des anhydrides par les acides polybasiques, etc. Les formations des anhydrides, des oxyacides monobasiques, des lactones et des acides lactoniques, récemment étudiée à fond par Fittig, sont aussi des condensations intérieures Il en est de même de la formation de la coumarine, de l'oxycoumarine (ombelliférone, daphnétine, etc.), de l'isatine, de l'indol, de la rosaniline, de l'acide rosolique, des phtaléines, des aldéhydi-

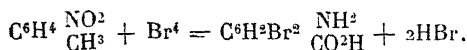
(180) *Jahresber*, 1872, p. 449 ; 1873, p. 474 ; 1876, p. 483 ; 1878, p 612.

(181) *Ann. der Chem.*, CLXXX, 1 ; *ibid.*, CCXVIII, 121.

nes, de la quinoléine, du naphtalène, de l'anthracène, etc. Ces phénomènes ont donc joué un grand rôle dans les recherches récentes ; nous nous en occuperons encore.

La formation, trouvée par Hobrecker, de l'éthénylxylènediamine et de l'éthényltoluylènediamine dans la réaction du nitroacétoxylide et du nitroacétotoluide (182) attira l'attention de Hübner sur cet objet. Il prépara un grand nombre d'autres combinaisons analogues, et il put montrer que cette marche anormale de la réduction n'a lieu que dans les composés ortho des dérivés du benzène, qu'elle ne se rencontre pas avec les composés méta ou para (183). Ceci fut parfaitement confirmé par les recherches de Ladenburg (184). Cet auteur découvrit toute une série de réactions qui dans la série ortho se font d'une façon essentiellement différente que dans les séries isomères ; il a montré comment, chez les diamines, on pouvait par de telles réactions distinguer les combinaisoons ortho de leurs isomères, et il fit observer que la formation de ces combinaisons repose sur cette « orthocondensation ». Baeyer s'est ensuite appliqué à cette question, et fut amené ainsi à la synthèse de la quinoléine et de l'oxindol.

A cette condensation intérieure se rattache l'oxydation intérieure. Ce sont des réactions dans lesquelles les atomes d'oxygène qui sont dans la molécule, particulièrement ceux qui appartiennent aux groupes NO^2, en rompant leurs liaisons, vont oxyder d'autres groupes appartenant à la même molécule. La première réaction de ce genre fut observée par Wachendorff (185), mais expliquée seulement par Greiff (186). Il s'agissait de l'action du brome sur l'orthonitrotoluène, que Greiff put formuler ainsi :

$$C^6H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ CH^3 \end{matrix} + Br^4 = C^6H^2Br^2 \begin{matrix} NH^2 \\ CO^2H \end{matrix} + 2HBr.$$

Cette réaction nous donne l'intelligence de l'important mode

(182) *Ber. chem. Ges.*, V, 920.

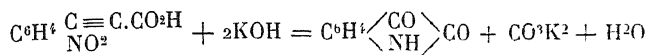
(183) *Ibid.*, VIII, 471 ; *Ann. der Chem.*, CCVIII, 278 ; CCIX, 339 ; CCX, 328.

(184) *Ibid.*, VIII, 677 ; IX, 219 et 1524 ; X, 1123, 1260, etc.

(185) *Ber. chem. Ges.*, IX, 1345.

(186) *Ibid.*, XIII, 288.

de formation de l'isatine découvert par Baeyer (187), et qui consiste à faire bouillir l'acide orthophénylpropinoïque avec des alcalis :

$$C^6H^4 \begin{matrix} C \equiv C.CO^2H \\ NO^2 \end{matrix} + 2KOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle CO + CO^3K^2 + H^2O$$

La formation du bleu d'indigo au moyen de l'acide orthonitrophénylpropinoïque repose sur des transformations analogues.

(187) *Ber chem. Ges.*, XIII, 2259

QUINZIEME LEÇON

Les idées fondamentales de la chimie. — Phénomènes de dissociation. — Densités de vapeurs anormales. — Valence constante ou valence variable. — La théorie de la valence en chimie minérale. — La loi périodique. — Développement nouveau de la doctrine de l'affinité. — Synthèse des minéraux. — Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. — Liquéfaction des gaz réputés permanents. — Termochimie. — Electrochimie. — Photochimie. — Physique moléculaire. — Morphotropie.

Après avoir suivi la chimie organique jusqu'à la fin du siècle dernier et pris connaissance des progrès remarquables qu'elle a réalisés sous l'influence de la théorie de la valence, il est temps de nous poser une question, de nous demander si cette théorie peut aussi servir de base à la chimie minérale et si elle peut rendre compte des résultats essentiels fournis par les recherches dans le domaine de la chimie générale.

Avant de passer à cette partie de notre tâche, nous devons soumettre ces théories à un examen attentif et à une épreuve décisive. Dans l'exposé de leur origine, il ne nous a pas toujours été possible de pénétrer le sens rigoureux des principes fondamentaux. C'est à cela que nous allons maintenant nous appliquer, mais je ne puis naturellement vous développer que les choses les plus importantes, renvoyant pour le reste aux traités et manuels de chimie théorique et physique.

Nos vues théoriques reposent essentiellement sur la fixation précise et la distinction des notions de l'atome, de la molécule et de l'équivalent.

Nous appelons atome la plus petite quantité, totalement indivisible, qui puisse exister d'un élément, et qui est le plus souvent unie à d'autres particules de matière.

Nous définissons la molécule la plus petite quantité d'un corps chimique (simple ou composé) qui puisse exister à l'état libre. A la vérité la détermination de la grandeur moléculaire repose essentiellement sur l'assimilation de la molécule physique et de la molécule chimique, c'est-à-dire que nous appelons molécule la plus petite quantité d'un corps qui existe libre à l'état gazeux ou qui entre en réaction.

Au sujet de la détermination des poids atomiques, il est à remarquer que les nombres proposés par Gerhardt (1), ont subi des modifications importantes, ils ont été doublés pour représenter les poids atomiques des métaux, excepté ceux des métaux monovalents, métaux alcalins et argent. Dès 1840, alors que les poids atomiques de Berzélius étaient en usage, Regnault avait proposé de dédoubler celui de l'argent et par conséquent d'admettre que l'oxyde est formé de deux atomes d'argent pour un atome d'oxygène (2) ; plus tard il a fait la même proposition pour les poids atomiques du potassium, du sodium et du lithium (3). Ses expériences classiques sur les chaleurs spécifiques lui avaient montré que ce n'est qu'à cette condition que la loi de Dulong et Petit s'applique à ces métaux. Si la notion de Regnault eût été adoptée, on aurait obtenu (avec quelques exceptions) nos poids atomiques actuels. Mais comme à l'exemple de Gerhardt, on dédoublait les poids atomiques de tous les métaux, on dut plus tard, surtout après que H. Rose (4) et Cannizzaro eurent apporté de nouvelles raisons en faveur de la demande de Regnault, les doubler de nouveau, à l'exception de ceux des métaux que je viens de citer. C'est surtout Cannizzaro qui a montré, dans un mémoire resté célèbre (5), que pour la détermination des poids atomiques c'est la loi de Dulong et Petit et, pour la fixation des grandeurs

(1) Voir p. ex. GERHARDT, *Introduction à l'étude de la chimie*, 1848, p. 29.

(2) *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), LXXXIII, 5.

(3) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XXVI, 261.

(4) *Pogg. Ann. Phys.*, C, 270

(5) *Nuovo Cimento*, 321 ; *Rep. Chim. pure*, I, 201, et *Sunto di un corso di filosofia chimica*, 1858, p. 35.

moléculaires, c'est la loi d'Avogadro qui doit faire autorité. Dans l'application de tels principes on se heurta cependant à de grandes difficultés.

Il est vrai que vers le même temps Deville et Troost (6) avaient démontré que la densité de vapeur du soufre vers 1000° n'est qu'un tiers de celle qui avait été trouvée autrefois (par Dumas et par Mitscherlich) à des températures plus basses, de sorte que pour le soufre aussi on devait prendre la grandeur moléculaire S^2 ; mais pour le phosphore, l'arsenic, le mercure, les anomalies observées subsistaient toujours. Cela n'arrêta pas Cannizzaro· Les relations chimiques devaient céder devant la généralité du principe. Il admit que dans 2 volumes d'hydrogène phosphoré ou arsénié il n'y a que 1/4 de molécule de phosphore ou d'arsenic, tandis que dans 2 volumes d'ammoniaque il y a 1/2 molécule d'azote, et dans 2 volumes de chlorure mercurique, 1 molécule de mercure. Ainsi selon Cannizzaro la divisibilité de la molécule en atomes n'est pas identique, même pour des substances chimiquement analogues. Bien que cette assertion parût hasardée, on ne pouvait lui opposer aucune raison décisive.

Cette hypothèse, d'abord étrange, de la diversité de la constitution des molécules élémentaires parut dans la suite absolument justifiée. Pourquoi donc ne trouverait-on pas chez les éléments quelque chose d'analogue à ce qui a lieu chez les corps composés, dont les molécules présentent la plus grande variété au point de vue du nombre des atomes ? Cannizzaro compare d'une façon très frappante les éléments aux carbures d'hydrogène ; l'hydrogène, l'oxygène, etc., aux radicaux alcooliques, méthyle, éthyle, etc. les molécules de mercure, de zinc et de cadmium, aux oléfines, idée qui peut s'étendre aussi à leurs dérivés (7) :

H^2, O^2, N^2	correspondent à	$(CH^3)^2$, $(C^2H^5)^2$.
Hg, Zn	correspondent à	C^2H^4, C^3H^6.
K^2O, H^2O	correspondent à	$(CH^3)^2O$, $(C^2H^5)^2O$.
CaO, ZnO	correspondent à	C^2H^4O, C^3H^6O.
Bi^2O^3, Sb^2O^3	correspondent à	$(C^3H^5)^2O^3$.
SnO^2, SiO^2	correspondent à	CO^2.
KOH	correspond à	CH^3OH, C^2H^5OH

(6) *Compt.-rend.*, XLIX, 239.

(7) WURTZ, *Leç. prof.*, 1863, p. 172.

$Ca(OH)^2$	correspond à	$C^2H^4(OH)^2$, $C^3H^6(OH)^2$.
$Bi(OH)^3$	correspond à	$C^3H^5(OH)^3$.
$Sn(OH)^4$	correspond à	$C^4H^6(OH)^4$.

Ce qui est d'une importance décisive au sujet de la nature de la molécule de mercure, ce sont les expériences de Kundt et Warburg (8), que l'on peut considérer comme une preuve directe de la justesse des vues de Cannizzaro. Par la détermination de la vitesse du son dans la vapeur de mercure, ces savants ont obtenu pour le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant la valeur 1,67 ; c'est le nombre qu'indiquerait la théorie mécanique de la chaleur en supposant que toute l'énergie du gaz est celle du mouvement de translation des molécules. La preuve donnée par V. Meyer (9) de la variabilité de la densité de vapeur de l'iode, qui, ainsi que Crafts l'a démontré (10), peut, par une température suffisamment élevée, descendre à la moitié de sa valeur primitive, ne peut s'interpréter qu'en admettant qu'à haute température la molécule d'iode est formée d'un seul atome.

La lutte fut beaucoup plus rude pour établir la grandeur moléculaire des composés chez lesquels le nombre calculé d'après la densité de vapeur ne s'harmonise pas avec celui qu'on déduit des relations chimiques. Dans ses déterminations des poids spécifiques des vapeurs, Bineau était déjà arrivé à des nombres si curieux qu'il attribuait à une décomposition la cause de ces singuliers rapports volumétriques (11). Ainsi il a trouvé pour la vapeur de carbamate d'ammoniaque (ou, comme il disait, du carbonate d'ammoniaque anhydre) une densité correspondant à 6 volumes, ce qui lui fit supposer une décomposition en 4 volumes d'ammoniaque et 2 volumes d'acide carbonique. Mitscherlich fit une supposition analogue pour le pentachlorure d'antimoine (12) et Gladstone pour le pentabromure de phosphore (13). Dans les deux cas il devait s'être formé à côté des halogènes le trichlorure ou le tribromure de

(8) *Ber. chem. Ges.*, VIII, 945 ; *Pogg. Ann. Phys.*, CLVII, 133.
(9) *Ibid.*, XIII, 394.
(10) *Compt.-rend.*, XCII, 39.
(11) *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), LXIII, 434 ; LXX, 272.
(12) *Pogg. Ann. Phys.*, XXIX, 227.
(13) *Phil. Mag.*, (3), XXXV, 345.

l'autre élément. Cette même idée a été exprimée par Cahours (14) en 1847 pour expliquer la faible densité de vapeur du perchlorure de phosphore.

Cette même année Grove fit la remarquable observation (15) que l'eau mise en contact avec le platine chauffé au rouge blanc est décomposée en ses éléments, ce qu'il cherchait à expliquer par la haute température. Cette opinion reçut peu d'accueil, car on lui objecta que le platine peut être fondu dans la flamme du gaz tonnant. C'est pourquoi la décomposition découverte par Grove fut considérée comme un effet d'affinité et interprétée de la même façon que la décomposition de l'eau par l'argent en fusion observée par Regnault, et dans laquelle il devait se former de l'hydrogène et de l'oxyde d'argent (16).

La manière de voir de Grove ne fut définitivement démontrée que par Henry Sainte-Claire Deville, dans une très savante recherche qui forme la base de la théorie de la dissociation.

Avant d'examiner de plus près ces phénomènes d'une si haute importance pour la chimie, je vous ferai observer que la conception qu'on s'en est faite a été déterminée par les progrés réalisés dans l'intervalle par la théorie de la chaleur. Ces progrès ont été provoqués par la loi de la conservation de la force (énergie) formulée pour la première fois d'une façon claire par Robert Mayer (17), et ils ont leur expression dans la théorie mécanique de la chaleur et la théorie cinétique des gaz, qui ont été développées principalement par Clausius, Joule, Rankine, Thomson, Helmholtz, Maxwell, O. E. Meyer, etc.

Après que Deville eût fait observer que dans l'expérience de Regnault la cause effective de la réaction ne peut être l'affinité de l'argent pour l'oxygène, puisque l'oxyde d'argent se décompose en ses éléments à des températures beaucoup plus basses et qu'en tout cas la même chose doit se produire en présence de l'hydrogène, il montra qu'avec l'oxyde de plomb fortement chauffé (1200° à 1300°) la décomposition de l'eau s'observe également ; il réussit même à l'obtenir sans action d'aucun corps étranger au moyen d'un appareil ingénieusement ima-

(14) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XX, 369.
(15) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 1.
(16) *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), LXII, 367.
(17) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLII, 233.

giné, ce qui confirme d'une façon éclatante son idée que la décomposition est la conséquence de la haute température (18).

La difficulté dans ces recherches provient de ce que les produits de la décomposition restant en présence se recombinent aux températures plus modérées, et la décomposition qui a eu lieu ne peut être mise en évidence dans les conditions ordinaires. La preuve, comme le montre Deville, peut s'obtenir, soit en entraînant les produits de la décomposition dilués dans un rapide courant d'un gaz inerte, ce qui fait qu'une partie échappe à la recombinaison, soit en modifiant la composition du mélange gazeux par diffusion à travers une paroi poreuse, soit par refroidissement brusque de ce mélange à l'aide du « tube chaud et froid ».

Au moyen d'appareils fondés sur ces principes, Deville n'a pas seulement réussi à prouver la décomposition de l'eau, mais il a encore montré la décomposition de l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène, celle de l'oxyde de carbone en carbone et acide carbonique, celle de l'acide chlorhydrique en chlore et hydrogène, celle de l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique, etc.

Se basant sur ces expériences, Deville compare la dissociation des combinaisons à la vaporisation. Toutes deux, selon lui, commencent à des températures déterminées et se font peu à peu. Lors de la condensation des vapeurs, certaines quantités de chaleur deviennent libres et la même chose a lieu souvent dans une plus large mesure lors de l'union de deux corps. Mais, comme la vaporisation commence déjà au-dessous du point de condensation, de même une décomposition de certaines substances peut déjà s'observer au-dessous de la température propre de combinaison. A chaque degré de l'échelle thermométrique correspond une certaine tension de vapeur, et de même les tensions des produits de la décomposition sont, au moins dans la plupart des cas, déterminés par la température. Deville établit une distinction entre la décomposition par la chaleur et par les moyens chimiques. C'est à la première qu'il réserve le nom de dissociation (19). Celle-ci est caractéri-

(18) *Compt.-rend.*, LVI, 195, 322, 729, 873 ; voir aussi DEVILLE, *Leçons sur la dissociation*, 1864.

(19) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CV, 383.

sée par ce qu'on peut en observer les différentes phases, qu'elle commence à une température déterminée et est complète à une autre température, qu'entre ces limites, les tensions croissent d'une façon continue, de sorte qu'à toute température comprise dans cet intervalle correspond une tension déterminée, qui est celle des produits gazeux de la décomposition.

Les expériences ultérieures faites avec toute la rigueur désirable ont confirmé, au moins en général, les vues de Deville. Aujourd'hui on comprend sous le nom de dissociation les décompositions qui se font à l'encontre des forces chimiques et s'accompagnent d'une absorption de chaleur (20). L'analogie de ces phénomènes avec ceux de la vaporisation se maintient, sinon d'une façon absolument générale, du moins dans la décomposition des corps solides en composants gazeux, comme cela a été démontré par Debray pour le carbonate de chaux (21), par Naumann pour le carbamate d'ammoniaque (22), par Isambert pour le sulfhydrate d'ammoniaque (23), et par d'autres. D'une importance spéciale furent les recherches sur le chlorure d'argent ammoniacal (24) et sur les composés contenant de l'eau de cristallisation, car dans tous ces corps la variation brusque de la tension indique diverses combinaisons avec l'ammoniaque ou divers degrés d'hydratation des sels (25).

Pfaundler (26) a essayé d'expliquer le fait qui parut d'abord surprenant d'une décomposition partielle qui augmente peu à peu avec la température, c'est-à-dire d'une façon différente de se comporter de molécules semblables placées dans les mêmes conditions. Naumann (27) a développé les vues de Pfaundler, et Horstmann (28) les a formulées d'une façon plus précise en

(20) Comp. HORSTMANN, *Theor. Chem.*, p. 666.
(21) *Compt.-rend.*, LXIV, 603 ; *Bull. Soc. chim.*, VII, 194.
(22) *Ber. chem. Ges.*, IV, 779.
(23) *Compt.-rend.*, XCV, 1355 ; HORSTMANN, *Ber. chem. Ges.*, IX, 749.
(24) *Compt.-rend.*, XCII, 919 ; XCIII, 731.
(25) DEBRAY, *Compt.-rend.*, LXVI, 194 ; G. WIEDEMANN, *Pogg. Ann Jubelland*, 1873, p. 474.
(26) *Pogg. Ann.*, CXXXI, 60.
(27) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, *Suppl.*, V., 341.
(28) *Ber. chem. Ges.*, I, 210.

appliquant la théorie de la probabilité de Maxwell (29) au calcul de la répartition des vitesses (30). Dans bien des cas, on a trouvé une concordance excellente entre la théorie et les observations.

Horstmann (31) a le premier tenté une théorie générale de la dissociation en partant des principes de la théorie mécanique de la chaleur, surtout du second principe. Cette théorie s'est montrée dans un cas parfaitement d'accord avec l'expérience (32). Les travaux de Gibbs (33) et de Helmholtz (34), qui partent de principes semblables, ont fourni une théorie plus complète et plus satisfaisante.

Ces recherches, qui sont en partie du domaine de la physique, sont de grande importance pour la théorie que nous traitons. Peu de temps après les travaux de Deville, l'idée que les densités de vapeurs dites anormales étaient dues à la décomposition des corps en question en deux (ou plusieurs) composants, a été exprimée presqu'en même temps par trois savants différents, Cannizzaro (35), Kopp (36), et Kékulé (37). Lors du refroidissement les composants devaient se recombiner, de sorte que dans la distillation aucune décomposition n'était perceptible.

Les difficultés qui s'opposaient à la preuve directe de la décomposition n'ont été surmontées que plusieurs années plus tard, par Pebal (38), en s'appuyant sur la proposition énoncée par Bunsen (39) qu'on ne peut distinguer les mélanges gazeux des gaz homogènes que par des moyens physiques (diffusion

(29) *Phil. Mag.*, (4), XIX, 22 ; XXXV, 185.

(30) *Sillim. Journ.*, XVI, 441 ; XVIII, 277.

(31) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl., VIII, 112, et *Ann. Chem.*, CLXX, 193.

(32) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 48. [Pour la dissociation du carbonate d'ammoniaque (T).]

(33) Voir aussi Boltzmann, *Wied. Ann. Phys.*, XXII, 31.

(34) *Berl. Akad. Ber.*, 1882, p. 22 et 825 ; 1883, p. 647.

(35) *Nuovo Cimento*, VI, 428 ; VII, 375 ; VIII, 71 , comp. aussi *Bull. Soc. chim.*, 1858, I, 201.

(36) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CV, 390.

(37) *Ibid.*, CVI, 42.

(38) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXIII, 199.

(39) Bunsen, *Gasometrische Methoden*, 1857.

ou absorption). En faisant diffuser de la vapeur de sel ammoniac à travers un tampon d'amiante, Pebal put montrer par la coloration du tournesol que le gaz a une réaction alcaline dans la partie de l'appareil qui est d'un côté du bouchon d'amiante et une réaction acide dans la partie qui est de l'autre côté.

Wanklyn et Robinson (40) ont cherché de la même façon à démontrer la décomposition de l'acide sulfurique en anhydride et en eau et celle du perchlorure de phosphore en trichlorure et en chlore.

Les conclusions que ces chimistes avaient tirées de leurs expériences furent attaquées par Deville (41). Selon lui une décomposition totale n'est pas nécessaire pour obtenir par la diffusion une séparation des composants ; il suffit pour cela d'une dissociation de très faible tension. Pendant que les produits de la décomposition sont entraînés, il s'en forme de nouveaux, de sorte que pour une durée de l'expérience assez longue on arrive à une séparation complète des composants à une température à laquelle ne correspond qu'une décomposition très minime. Deville montre que la densité de la vapeur d'eau est encore normale à 1000°, où cependant la dissociation est indiquée par la diffusion (42) ; c'est pourquoi il croit devoir attribuer une densité anormale à la vapeur *non décomposée* du sel ammoniac. Il voit une preuve directe de l'exactitude de son opinion dans l'élévation de température assez considérable qu'il croit pouvoir constater lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique dans un vase préalablement chauffé à 350° (43). Plus tard, lorsque Wanklyn et Robinson (44) eurent soulevé cette objection que les gaz n'étaient peut-être pas suffisamment chauffés avant d'être mis en présence, Deville (45) reprit son expérience d'une façon qui n'admettait plus cette objection ; il observa encore une élévation de température, mais il n'en indique pas la grandeur. Il trouve un nouvel argument en faveur de sa manière de voir dans ce fait

(40) *Compt.-rend.*, LVI, 547.
(41) *Compt.-rend.*, LVI, 729.
(42) DEVILLE, *Leçons sur la dissoc.*, p. 365.
(43) *Compt.-rend.*, LVI, 729.
(44) *Ibid.*, LVI, 1237.
(45) *Ibid.*, LIX, 1057.

que l'ammoniaque, à 1100°, se décompose en azote et hydrogène. A son avis le sel ammoniac, après avoir été porté à cette température, devrait, une fois refroidi, fournir le mélange de ces deux gaz, comme témoin de la formation d'ammoniaque, ce qui n'est pas le cas.

Than (46) oppose à cela qu'un mélange gazeux est bien plus difficilement décomposé qu'un gaz pur, ce qui est parfaitement d'accord avec les idées de Deville sur la dissociation (47). L'abaissement de la pression partielle fait que la température du commencement de la dissociation monte (48) ou bien, la température restant la même, que la tension de dissociation s'abaisse. Aussi Than ne trouva pas d'élévation de température lorsqu'il mélangea l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique à 360°. Son dispositif expérimental était peut-être trop imparfait pour lui permettre de mesurer de faibles différences de température, mais il n'en est pas moins vrai que la rencontre de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique à 360° ne dégage qu'une quantité de chaleur insignifiante. C'est ce qui est confirmé par une expérience de Marignac (49), qui a pu montrer que dans la formation du sel ammoniac par union de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique, il se dégage une quantité de chaleur précisément égale à celle qui est absorbée dans la vaporisation de ce sel. On peut donc considérer comme parfaitement démontré que le sel ammoniac n'existe pas sous forme gazeuse, mais que lors de sa volatilisation il se scinde en ses composants.

On a trouvé des faits analogues, parfois moins concluants, il est vrai, pour beaucoup d'autres corps dont la molécule à l'état gazeux correspond à quatre volumes. Il en est ainsi pour le perchlorure de phosphore (50), le sulfure d'ammonium (51), le carbamate d'ammoniaque (52), etc. Sur la nature de la va-

(46) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXXXI, 129

(47) Deville, *Leçons*, p. 364.

(48) Comp. Naumann, *Ann. der Chem. u. Pharm. Suppl.*, V, 341.

(49) *Compt.-rend.*, LXVII, 877.

(50) Cahours, *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), XX, 369 ; Deville, *Compt.-rend.*, LXII, 1157.

(51) Horstmann, *Ann. der Chem. u. Pharm., Suppl.*, VI, 74.

(52) Naumann, *ibid.*, CLX, 1.

peur de l'hydrate de chloral il s'est élevé entre Wurtz (53), d'une part, Troost (54), Deville (55) et Berthelot (56), d'autre part, une longue discussion qui s'est terminée en faveur du premier, c'est-à-dire par la preuve de la décomposition de l'hydrate de chloral dans la vaporisation.

Revenons maintenant à la définition des notions fondamentales (comp. p. 287) ; nous appelons équivalent, ou mieux poids équivalent, la quantité d'un élément ou d'un radical qui peut remplacer un atome d'hydrogène ou s'unir à lui. Cependant cette notion ne joue plus aucun rôle essentiel ; on en a introduit une autre qui se rattache intimement à la première et qu'on nomme la valence ; c'est le quotient du poids atomique par l'équivalent ; je vous en ai déjà parlé dans les leçons précédentes. Une question d'une importance radicale, c'est de savoir si la valence d'un élément déterminé est constante ou variable. Tant qu'on se contente de former et d'appliquer l'idée de valence suivant la définition précédente on peut soutenir la première alternative ; mais dès qu'on veut, ce qui est nécessaire, comparer entre elles les grandeurs des valences des éléments plurivalents, on ne peut plus admtire pour aucun élément la constance absolue de la valence. Même pour le carbone, où l'hypothèse d'une tétratomicité constante a rencontré relativement peu de contradiction, l'oxyde de carbone est en opposition à cette hypothèse. Nous trouvons des faits analogues, mais bien plus nombreux, chez les autres éléments, et en tout cas nous sommes donc forcés d'admettre des exceptions. Pour les faire rentrer dans le système, on a choisi deux voies différentes. mais aucune des deux ne supprime la difficulté.

Les uns, sous la conduite de Kékulé (57), conservent de la valence la définition que nous venons de donner, mais ils admettent qu'il y a une grande classe de combinaisons auxquelles

(53) *Compt-rend.*, LXXXIV, 977, 1183, 1262, 1347 ; LXXXV, 49 ; LXXXVI, 1170 ; LXXXIX, 190, 337, 429, 1062 ; XC, 24, 118, 337, 572

(54) *Ibid.*, LXXXIV, 708 ; LXXXV, 32, 144, 400 ; LXXXVI, 331, 1394.

(55) *Ibid.*, LXXXIV, 711, 1108, 1256.

(56) *Ibid.*, LXXXIV, 1189, 1269 ; LXXXV, 8 ; XV, 112, 491.

(57) *Lehrbuch der Chemie*, I, 142 et 143 ; *Compt.-rend* , LVIII, 510.

elle n'est pas applicable. Ce sont les *combinaisons moléculaires,* dont la plus petite particule est un complexe de molécules qui sont maintenues unies entre elles par les forces moléculaires. A cette catégorie appartiennent les corps contenant de l'eau de cristallisation (alcool benzène, etc., de cristallisation), la plupart des sels doubles, les sels ammoniacaux, le pentachlorure de phosphore, le trichlorure d'iode, etc. Il n'y a pas pour eux de définition précise : ils sont en général caractérisés parce qu'ils ne peuvent passer à l'état de vapeur sans se décomposer (en cela le pentafluorure de phosphore, comme l'a reconnu Thorpe (58), est une exception), qu'ils se forment facilement de leurs constituants moléculaires et se décomposent facilement en ceux-ci.

Les partisans de la constance de la valence doivent en outre considérer les combinaisons non saturées comme des exceptions Bien qu'elles soient relativement peu nombreuses, leur existence est une objection sérieuse, qu'on chercherait en vain à affaiblir par la tendance qu'auraient ces corps à se saturer (59).

Les adversaires de ces vues, dont les premiers sont Frankland et Couper (60), définissent la valence comme le *maximum* du pouvoir de saturation ou de la valeur chimique ; alors les combinaisons non saturées cessent d'être des exceptions. En supposant chez beaucoup d'éléments des valences plus grandes que celles primitivement admises, par exemple, en faisant l'azote et le phosphore pentatomiques, le soufre hexatomique, l'iode pentatomique ou heptatomique, etc., ils réussissent à faire rentrer dans le système un grand nombre de combinaisons moléculaires Cependant les partisans de cette théorie ont le devoir de nous expliquer ce changement de la capacité de saturation, ou au moins d'établir les conditions qui provoquent cette modification dans les propriétés des éléments, autrement leurs hypothèses ne mériteraient plus le nom de théorie. Mais on n'a encore fait que peu de choses dans cette voie, et ce peu n'est guère susceptible d'une expression générale (61).

(58) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLXXXII, 204.

(59) Voir p. 258 et HORSTMANN, *Theor. Chem.*, p. 295.

(60) Voir p. 219 et 240.

(61) Voir HORSTMANN, *Theor. Chem.*, p. 327 et suiv., et VAN'T HOFF :

D'autre part, on connaît une série de faits qu'il est difficilement possible d'expliquer en supposant la valence constante, tels que l'identité des naphtylphénylsulfones et des tolylphénylsulfones, qu'on peut préparer par des procédés différents (62), et l'isomérie des deux oxydes de triphénylphosphine, dont l'un doit correspondre au pentachlorure de phosphore, $P(C^6H^5)^3O$ et l'autre à l'oxychlorure de phosphore $P(C^6H^5)^2OC^6H^5$ (63).

On voit par ces quelques remarques que l'idée de la valence, sans tenir compte de la base mathématique ou mécanique qui pour le moment lui fait encore défaut (64), peut être considérée comme vacillante et incertaine, et qu'il n'en existe aucune interprétation qui puisse d'une façon conséquente embrasser tout le domaine de la chimie.

Que malgré cela nous nous en tenions à cette idée, qu'elle soit encore aujourd'hui une des bases essentielles de notre science, cela s'explique par les progrès étonnants que grâce à elle la chimie organique a réalisés pendant ces quelques dernières dizaines d'années. Il n'en est pas de même en chimie minérale !

Cependant ici encore on peut constater une influence utile et favorable au progrès ; la systématique surtout est devenue notablement plus claire, comme je puis vous l'expliquer au moyen de quelques cas particuliers. Déjà la possibilité de classer les éléments eux-mêmes d'après leur valence indique un pas en avant ; des analogies se sont manifestées qu'on n'avait auparavant reconnues qu'en partie. L'analogie du carbone et du silicium avait déjà été remarquée, mais on leur avait adjoint le bore ; pour les deux premiers elle devenait plus nette et plus complète, tandis qu'on dut éloigner le bore et le placer dans une autre série ; par contre le titane, le zirconium vinrent s'ajouter au carbone et au silicium. De même à la suite de l'a-

Ansichten über die org. Chem., I, 3. Nous parlerons plus loin de la théorie de WERNER et des développements de BODLÆNDER et ABEGG.

(62) MICHAEL et ADAIR, *Ber. chem. Ges.*, X, 583 et XI, 116.

(63) MICHAELIS et LACOSTE, *ibid.*, XVIII, 2118.

(64) Voir KEKULÉ, *Ann. Chem.*, CLXII, 86, et BAEYER, *Ber. Chem. Ges.*, XVIII, 2277.

zote et du phosphore vinrent se ranger l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, puis, après la belle étude de Roscoe, le vanadium (65), et enfin le niobium et le tantale, dont le travail de Marignac (66) nous a fait connaître les propriétés. De même pour les métaux qui jusque-là étaient classés ou d'après leurs poids spécifiques ou d'après certains caractères analytiques. L'idée de la valence exerça aussi une influence sur la façon de concevoir certaines classes de composés. Ce que je dis s'applique particulièrement aux silicates. Wurtz a montré comment les phénomènes de condensation qu'il avait découverts chez les glycols pouvaient se retrouver chez les dérivés de l'acide silicique (67), ce qui ouvrit quelques clairières dans ce domaine assez touffu. Bientôt après il fut complètement éclairci par l'important travail de Tschermak (68) sur les feldspaths, d'après lequel ceux-ci doivent être considérés comme des mélanges isomorphes d'orthoclase, d'albite et d'anorthite. A présent les nombreux composés ammoniques et ammoniaco-métalliques trouvent aussi leur place dans le système ; ils sont envisagés comme de l'ammoniaque ou du chlorure d'ammonium dont certains atomes d'hydrogène sont remplacés par des métaux ou des oxydes métalliques. Hofmann a essayé de les classer (69) en utilisant les résultats de ses travaux sur les bases organiques ; son idée fut développée par Weltzien (70), H. Schiff (71), Cleve (72) et beaucoup d'autres.

Malgré tout, on ne peut soutenir que la théorie de la valence ait été très féconde en chimie minérale. Car, d'abord le nombre des recherches qu'elle a suscitées n'est pas très considérable, et ensuite la systématique basée sur cette théorie ne paraît pas susceptible d'être achevée de façon à rester conséquente et homogène. D'une action bien plus profonde et plus efficace fut une autre hypothèse qui, aujourd'hui, quarante

(65) *Ann. der Chem. u. Pharm., Suppl.,* VI, 77.

(66) *Ann. de Chim. et Phys ,* (4), VIII, 5 et 49, IX, 249.

(67) *Rép. de chimie pure,* II, 449 ; *Leçons sur qq. points, etc ,* p. 181. Pogg. Annalen, CXXV, 139.

(69) *Ann. der Chem u. Pharm.,* LXXVIII, 253 ; LXXIX, 11.

(70) *Ibid.,* XCVII, 19.

(71) *Ibid.,* CXXIII, 1.

(72) *Bull. Soc. chim.,* VI, 12 ; XV, 161 ; XVI, 203 ; XVII, 100 et 294.

ans à peine après sa naissance, a déjà rendu les services les plus brillants et les plus inattendus. Je veux vous parler des relations des propriétés des éléments avec leurs poids atomiques.

Les recherches récentes dans ce domaine se rattachent à l'hypothèse de Prout, dont nous avons déjà parlé (73), qui n'a jamais été généralement admise, il est vrai, mais qui a toujours suscité des spéculations dans ce sens. Je ne citerai que Dœbereiner qui, dès 1829, a appelé l'attention sur les triades (74), c'est-à-dire sur des groupes de trois éléments analogues dont les poids atomiques sont tels que l'un est la moyenne arithmétique des deux autres. Gmelin (75), Pettenkoffer (76), Dumas (77) et Lenssen (78) ont poursuivi ces idées sans résultats appréciables.

Mais un résultat considérable fut atteint lorsqu'on eût démontré que les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques. Nous le devons aux recherches de Newland (79), Lothar Meyer (80) et Mendéléjef (81). Le mérite principal appartient incontestablement à ce dernier, qui a fait ressortir ces relations d'une façon tout à fait générale et, ce qui est d'une haute importance, a mis en évidence les avantages qu'on pouvait tirer de ces considérations. C'est pourquoi son mémoire a fait sensation, tandis que celui de Newlands a passé presque inaperçu (82).

(73) Voir p. 96.
(74) *Pogg. Ann.*, XV, 301.
(75) *Handbuch*, 3 Auflage, I, 35.
(76) *Ann. Chem.*, CV, 87.
(77) *L. c.*, p. 111.
(78) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIII, 121 ; CIV, 174.
(79) *Chem. News,*, X, 59, 94, et XIII, 113.
(80) *Moderne Theorien.*, 1 Aufl., p. 136, etc. ; *Ann. der Chem. u. Pharm., Suppl.*, VII, 345.
(81) *Zeitschr. Chem.*, 1869, p. 405, et *Ann. der Chem. u. Pharm., Suppl.*, VIII, 133.
(82) Au sujet de la question de priorité, voir NEWLANDS, *Chem. News, XXXII*, 21 et 192 ; L. MEYER, *Ber. chem. Ges.*, XIII, 259, et MENDÉLÉIEF, *ibid.*, XIII, 1796. [L'exposé de la loi périodique a paru d'abord dans les *Osnovy Khimii*, 1re édit., en 1868 ; voir l'historique de la question dans le même ouvrage, 6e édit., p. 441, (T).]

Dans la série de Mendéléjef, les éléments sont ordonnés d'après leurs poids atomiques, mais la série est divisée en sections, de telle sorte que les éléments analogues entre eux se trouvent dans une même série verticale, forment des groupes, tandis que 7 éléments (parfois 10) dont les poids atomiques se suivent forment une série horizontale, une petite période dans laquelle les propriétés (physiques et chimiques) varient progressivement. Deux lignes horizontales successives constituent une grande période, par quoi on montre que deux éléments qui sont dans une même colonne verticale, un même groupe, ont une analogie moins grande s'ils sont l'un dans une série (horizontale), impaire, l'autre dans une série paire, que s'ils sont tous deux dans des séries paires ou impaires.

Parmi les applications de la loi périodique, il en est deux qui ont acquis une importance prédominante : l'une est la détermination ou la correction des poids atomiques, des éléments insuffisamment connus ; l'autre est la prévision des propriétés d'éléments inconnus.

Au sujet de la première, je citerai les exemples suivants : Mendéléief attribua au glucinium le poids atomique 9 et le plaça dans le même groupe que le magnésium, conformément à l'analogie de propriétés reconnue autrefois par Avdéief entre ces deux métaux (83), tandis que jusque-là on avait souvent considéré le glucinium comme un corps semblable à l'aluminium et on lui avait donné 13,5 comme poids atomique. La question a soulevé une vive discussion qui s'est terminée par la victoire complète de l'opinion de Mendéléief (84). — On a reconnu que le poids atomique de l'indium devait être augmenté de moitié et porté à 113 ; ce changement a été confirmé peu de temps après par la détermination de la chaleur spécifique par Bunsen (85) et par Mendéléief luimême (86). — Le poids atomique de l'uranium a dû être

(83) *Pogg. Ann.*, LVI, 101 ; comp. aussi Klatzo, *Journ. f. prakt. Chem.*, CVI, 227.

(84) Nilson et Petterson, *Ber. chem. Ges*, XI, 381 ; XIII, 1451, et XVII, 987 ; L. Meyer, *ibid*, XIII, 1780 ; Reynolds, *ibid.*, XIII, 2142 ; Nilson, Ber., XIII, 2035.

(85) *Pogg. Ann.*, CXLI, 1.

(86) *Bull. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, 1870, p. 445.

doublé, ce qui a été reconnu conforme aux faits par la belle et profonde étude de Zimmermann (87). Enfin faisons remarquer que Mendéléief a adopté le nombre 125 pour le poids atomique du tellure, contrairement aux déterminations antérieures qui avaient donné 128. Brauner avait cru d'abord pouvoir confirmer par ses recherches le nombre de Mendéléief (88), mais il fut plus tard obligé de rectifier son résultat (89). Ensuite Kœthner a déterminé de nouveau le poids atomique du tellure et a trouvé 127,6 pour O = 16 (90), pendant que tout récemment Mavckwald a trouvé le nombre 126,85 (90 *a*). — D'un autre côté, Ladenburg (91) a revisé le poids atomique de l'iode et a obtenu un nombre notablement supérieur à celui de Stas, 126,96 au lieu de 126,85, et qui a été confirmé par d'autres expérimentateurs (92).

Ceci est de quelque importance, car jusque-là les poids atomiques de Stas (93) étaient réputés intangibles et c'est la première fois qu'on en trouvait un inexact ; le cas s'est reproduit pour plusieurs autres. Par ces recherches, il faut l'avouer l'anomalie de la série de Mendéléief a disparu

Les prévisions de ce savant sur de nouveaux éléments ont eu un succès aussi étonnant. Afin de pouvoir ranger les corps simples en groupes et en séries et d'avoir des différences à peu près égales entre deux termes successifs, on a dû dans le tableau, laisser des lacunes qui, d'après Mendéléief, sont la place d'éléments encore inconnus, mais existant réellement. Les poids atomiques et autres propriétés de ces corps pouvaient se déduire de leur position et des propriétés des groupes et des séries, qu'on pouvait utiliser en quelque sorte comme un système de coordonnées. Ainsi, dans les cinq premières séries il y avait trois lacunes qu'il désignait sous les noms : l'ékabore

(87) *Ann. der Chem u. Pharm.*, CCXIII, 285 , CCXVI, 1.

(88) Brauner, *Ber. chem. Ges.*, XVI, 3055.

(89) *Monatsh. Chem.*, X, 448.

(90) *Ann. Chem.*, CCCXIX, 1.

(90 *a*) *Ber. chem Ges.*, 40, 4437.

(91) *Ber. chem. Ges.*, XXXV, 2275 (1902).

(92) Kœthner, *Ann. Chem.*, CCCXXXVII, 142, et Baxter, *Proc. Amer. Acad.*, XL, n° 8.

(93) *Recherches sur les lois des propr. chim.*, Bruxelles, *Acad.*, 1865, et Œuvres complètes.

(p. at. 44), l'ékaluminium (p. at. 68) et l'ékasilicium (p. at. 72). Ces trois éléments ont été trouvés depuis et avec les *propriétés, prévues par Mendéléïef.* Ce sont le scandium découvert par Nilson (94) avec le poids atomique 44, le gallium découvert par Lecocq de Boisbaudran (95) avec le poids atomique 69,8, et le germanium découvert par Winkler (96) et dont le poids atomique est 72,32.

Mais il n'y a pas que ces succès qui donnent à la théorie une si haute valeur ; celle-ci a tellement pénétré la chimie que les recherches sur les éléments et leurs combinaisons y ont gagné une importance nouvelle ; par le lien qu'elle établit entre les éléments, elle donne à une recherche spéciale le charme d'un travail d'intérêt général.

Egalement intéressantes sont les recherches qui ont pour objet l'affinité, qui cherchent à donner à la théorie de l'affinité de Berthollet une forme mathématique (97). Peut-être n'ont-elles pas à leur actif des résultats aussi frappants que ceux dont nous venons de parler ; mais elles pénètrent si profondément dans tous les domaines de la chimie théorique que je crois devoir les traiter à fond.

Cette voie de nouveaux progrès fut ouverte par un travail de Guldberg et Waage (98). Au lieu de l'idée de la masse chimique de Berthollet, ces savants introduisent celle de la *masse active,* désignant ainsi le nombre de molécules d'une substance contenue dans l'unité de volume. La vitesse avec laquelle deux corps réagissent l'un sur l'autre est égale au produit de leurs masses actives par le coefficient d'affinité, qui est une grandeur dépendant de la nature chimique des substances et de leur température (99).

Si a_1, b_1, ... représentent les masses actives des corps A_1, B_1, ... qui agissent les uns sur les autres, et a_2, b_2, ... les masses actives des corps qui se forment A_2, B_2, ... k_1 et k_2 les coef-

(94) *Ber. chem. Ges.*, XII, 550, 554 ; XIII, 1439.

(95) *Compt.-rend.*, LXXXI, 493 et 1100 ; LXXXVI, 475 et suiv.

(96) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIV, 177.

(97) Voir p. 32.

(98) *Etudes sur les affinités chimiques*, Christiania, 1867 (traduit dans les Ostwald's Klassiker), et *Journ. f. prakt. Chem*, XIX, 69.

(99) Comp. aussi Van't Hoff, *Ber. chem. Ges.*, X, 669.

ficients d'affinité de ces réactions, v_1 la vitesse avec laquelle A_1, B_1, ... se transforment en A_2, B_2, ... v_2 la vitesse de la réaction inverse, on a :

$$v_1 = k_1 a_1 b_1, \qquad v_2 = k_2 a_2 b_2.$$

L'équilibre a lieu lorsque ces deux vitesses sont égales, c'est-à-dire lorsque :

$$k_1 a_1 b_1 = k_2 a_2 b_2$$

ou :

$$\frac{a_1 b_1}{a_2 b_2} = \frac{k_2}{k_1} = K,$$

K désignant une constante.

Cette équation exprime la *loi fondamentale de la statique chimique*. Elle ne convient d'ailleurs que si les différents corps n'agissent l'un sur l'autre que dans la proportion de une molécule de chacun (réaction unimoléculaire). Si m_1, m_2, ... molécules de A_1, B_1, ... entrent en réaction pour former n_1, n_2, .. molécules de A_2, B_2, ... on doit la remplacer par l'équation :

$$\frac{a_1^{m1} b_1^{m2} \ldots}{a_2^{n1} b_2^{n2} \ldots} = C,$$

qui représente la forme la plus générale de la loi.

Cette « loi des masses actives » a été mise à l'épreuve et presque toujours les faits ont été trouvés d'accord avec elle.

Comme prédécesseurs de Guldberg et Waage, nous devons citer Wilhelmy, Berthelot et Péan de Saint-Gilles, Harcourt et Esson.

Le premier a introduit la notion de vitesse de réaction dès 1850 (100), et dans un travail très important et intéressant sur la transformation du sucre de canne en sucre interverti, il a montré que la quantité de sucre qui s'intervertit pendant l'unité de temps est proportionnelle à la concentration du sucre existant. Harcourt et Esson sont arrivés à des résultats analogues dans leurs recherches sur la réduction du permanganate de potassium par l'acide oxalique en grand excès (101), et dans leur travail ultérieur, concernant l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide iodhydrique (102).

(100) *Pogg. Ann.*, LXXXI, 413. *Klassiker d. exakten Wissensch.*, n° 29.
(101) *Phil. trans.*, 1866, p. (193).
(102) *Ibid.*, 1867, p. 117.

Les travaux de Berthelot et de Péan-de-Saint-Gilles (103) sur la formation des éthers sont antérieurs à ces derniers ; ces savants ont étudié principalement la limite de l'éthérification et la vitesse de la réaction. Les nombres trouvés sont suffisamment voisins de ceux calculés théoriquement. Leurs expériences furent continuées et étendues par Menchoutkine (104), qui a étudié l'éthérification aux mêmes points de vue pour les alcools et les acides les plus divers, et a fourni une contribution considérable pour la différente façon de se comporter des corps de structure différente. Nous avons ensuite les travaux thermochimiques si détaillés et si intéressants de Thomsen (105), les études d'Ostwald (106) sur l'influence du volume, qui n'ont pas seulement confirmé la théorie mais l'ont encore étendue. Ces travaux concernent surtout les rapports d'affinité des acides et des bases ; c'est ici que fut introduit le mot *avidité*, qui répond à peu près à ce que l'on appelait avec moins de précision la force des acides ou des bases. Il exprime le rapport suivant lequel deux corps se partagent un troisième dont la quantité est insuffisante pour saturer les deux premiers, et l'on montre que l'avidité est égale à la racine carrée du rapport des coefficients d'affinité.

Très importantes sont aussi les recherches de Horstmann (107) sur la combustion incomplète de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, celles sur la décomposition partielle des sels ferriques par l'eau, exécutées par G. Wiedemann (108) à l'aide d'une méthode magnétique, et celles sur la répartition des acides en-

(103) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), LXV, 385 ; LXVI, 5 ; LXVIII, 225.

(104) *Ber. chem. Ges*, X, 1728 et 1898 ; XI, 1507, 2117, 2148, XIII, 162, 1812 ; XIV, 2630. *Ann. der Chem u. Pharm.*, CXCV, 334, CXCVII, 193. *Ann. de Chim et Phys.*, (5), XX, 289, XXIII, 14 ; XXX, 81.

(105) *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 65, et *Thermochem. Untersuchungen*, I.

(106) *Journ. prakt. Chem.*, (2), XVI, 385 ; XVIII, 328, XIX, 468 ; XXV, 1. *Pogg. Erg.*, VIII, 145. *Wiedem. Ann.*, II, 429 et 671.

(107) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXC, 228.

(108) *Wiedem. Ann.*, V. 45.

tre deux alcaloïdes, pour lesquelles Jellet (109) a utilisé la détermination du pouvoir rotatoire. Je ne puis entrer dans les détails de ces travaux ni de beaucoup d'autres analogues (110).

En contraste pour ainsi dire avec ces études d'ordre surtout théorique, nous trouvons la découverte d'une méthode qu'on peut considérer comme la plus brillante de celles qu'a créées l'investigation expérimentale à une époque encore récente. Je veux parler de l'analyse spectrale, de cette méthode qui nous donne des indications sur la composition chimique des astres si éloignés de nous, et dont la constitution matérielle paraissait devoir nous rester toujours inconnue ; par cette méthode le nombre des éléments connus s'est augmenté de six.

Cela nous conduirait trop loin de vous faire connaître les travaux antérieurs aux recherches classiques de Kirchhoff et Bunsen (111) ; je vous renverrai pour cela à un exposé historique de Mousson (112) sur ce sujet, à quelques notices de Tyndall (113) et surtout au mémoire de Kirchhoff (114) relatif à cette question. Ici je me contenterai de vous donner quelques indications.

Wollaston vit le premier, en 1802, les lignes noires du spectre solaire (115), que Frauenhofer (116), qui n'avait pas eû connaissance des observations de Wollaston, étudia et détermina avec plus de précision en 1814. J. Herschell a observé en 1822 (117) les raies lumineuses du spectre d'une flamme colorée par un sel métallique. Ce phénomène fut étudié par

(109) *Trans. Roy. Irish Acad.*, XXV, 371.

(110) Voir l'art *Affinitæt* de E. WIEDEMANN,, dans LADENBURG, *Handwœrterb. der Chem.* I, 114.

(111) *Pogg Ann.*, CX, 161 ; CXIII, 337 ; KIRCHHOFF, *Abhandl. der Berl. Akad* , 1861, et *Untersuchungen uber das Sonnenspektrum und die Spektren der chem. Elem.*

(112) *Connaissances sur le spectre*, Bibl. univers. de Genève, (2), X, 221.

(113) *Phil. Mag.*, (4), XXII, 155.

(114) *Pogg. Ann.*, CXVIII, 94.

(115) *Phil. Trans.*, 1802.

(116) GILBERT, *Ann. Phys.*, LVI, 278.

(117) *Treatise on light.*

Talbot (118) et Brewster (119). Swan a montré la grande sensibilité de cette réaction, surtout avec le sel marin (120).

Frauenhofer avait déjà indiqué la coïncidence de la raie D avec la raie jaune du sodium ; Brewster trouva que les raies du potassium coïncident avec certaines raies de Frauenhofer, et Foucault fit des observations analogues (121).

Deux points surtout sont essentiels pour l'analyse spectrale, et nous les devons aux investigations de Kirchhoff et Bunsen. D'abord le fait que tout élément gazeux incandescent est caractérisé par un spectre discontiu déterminé, fait que Swan n'osait pas affirmer ; en second lieu la loi de l'absorption élective, dont avaient approché Ångstrœm (122) et Balfour-Stewart (123), sans cependant l'avoir saisie d'une façon claire et complète. Elle est connue sous le nom de loi de Kirchhoff ; elle a été démontrée mathématiquement par ce savant (124) et expérimentalement par Kirchhoff et Bunsen au moyen de la célèbre expérience du renversement des raies ; on peut l'exprimer ainsi : *A la température de l'émission le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant à la même température et pour des rayons de même longueur d'onde est le même pour tous les corps.* Il suit de là que tous les corps commencent à devenir lumineux à la même température, c'est-à-dire émettent de la lumière de même longueur d'onde et que les corps incandescents n'absorbent que les rayons qu'ils émettent. Mais comme les gaz incandeccents possèdent des maxima et des minima d'intensité lumineuse dans certaines régions du spectre, tandis que les solides et les liquides émettent toutes les sortes de lumière, les premiers doivent posséder un pouvoir absorbant électif, ce qui en général n'a pas lieu pour les seconds. Ainsi les raies de Frauenhofer s'expliquent comme des effets

(118) BREWSTER, *Journ. of Science*, V, 77 ; *Phil. Mag.*, (3), III, 36, IV, 114 ; IX, 3.

(119) *Pogg. An. Phys.*, 1836, XXXVIII, 61, comp *Compt.-rend.*, LXII, 17.

(120) *Edinb. Trans. for.* 1856.

(121) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), LVIII, 488.

(122) *Pogg. Ann.*, XCIV, 141.

(123) *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1858.

(124) *Pogg. Ann.*, CIX, 275.

de l'absorption par des vapeurs incandescentes ; elles nous font connaître la constitution physique du soleil ; la détermination de la position de ces raies, leur comparaison avec les spectres d'émission des éléments à l'état gazeux nous permet d'établir la composition chimique de l'atmosphère de cet astre. Ainsi Kirchhof fut le fondateur d'une nouvelle science, l'astrochimie. Née depuis quarante-cinq ans à peine, elle a déjà de beaux titres à produire. Elle a assigné à l'astronomie une tâche nouvelle et lui a fourni en même temps de nouvelles méthodes qui ont singulièrement étendu son domaine, mais que je ne puis vous exposer ici.

Quant à l'importance de l'analyse spectrale pour la chimie, les auteurs de la méthode l'ont montrée eux-mêmes, par l'application qu'ils en ont faite à la chimie analytique, et par la découverte de deux nouveaux éléments, le rubidium et le césium. Nous devons à la même méthode la découverte du thallium par Crookes (125), de l'indium par Reich et Richter (126) ainsi que celle du gallium et du scandium, dont il a déjà été question (127).

Parmi les nouvelles recherches dans ce domaine, je citerai le travail de A. Mitscherlich, qui a montré que non seulement chaque élément, mais encore chaque combinaison à l'état gazeux, possède un spectre particulier (128), celui de Plücker et Hittorf, qui ont trouvé qu'à chaque élément correspondent deux spectres, le spectre de lignes ordinaire, et le spectre du 1er ordre ou spectre de bandes (129) ; les recherches d'analyse spectrale quantitative, principalement celles de Vierordt (130) et de Glan (131), et enfin les nombreux travaux qui tendent à établir une relation entre les poids atomiques et les spectres d'émis-

(125) *Phil Mag*, (4), XXI, 301 ; *Ann der Chem u. Pharm.*, CXXIV, 203.

(126) *Journ. prakt. Chem.*, LXXXIX, 441.

(127) Voir p. 303.

(128) *Pogg. Ann.*, CXVI, 499, et CXXI, 459

(129) *Phil. Trans.*, CLV, 1.

(130) *Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren*, Tübingen, 1873.

(131) *Wiedem. Ann.*, 1877, I, 351 ; comp. aussi Hufner, *Journ. f. prakt. Chem.*, XVI, 290.

sion des éléments, comme ceux de Lecoq de Boisbaudran (132) et de Ciamician (133), ou bien entre les spectres d'absorption et la composition des combinaisons, comme ceux d'Abney et Festing (134), de Krüss (135) et autres. Mentionnons encore un travail de Balmer qui donne le moyen de calculer par une formule simple toutes les raies du spectre de l'hydrogène jusqu'à un dix-millionnième de millimètre (136), et une série de recherches importantes de Kayser et Runge (137), qui ont décrit très exactement les spectres métalliques et montré qu'on peut les décomposer en séries de raies et couples de raies qui présentent des différences de vibrations sensiblement égales. D'après de nouvelles recherches, cette idée paraît avoir un grand avenir.

En parallèle de cette méthode analytique nous pouvons opposer une méthode synthétique, qui ne possède pas toutefois la même généralité que la première ; je veux dire la synthèse des minéraux. Elle a pour origine les observations de Koch (1809) (138) et surtout de Hausmann et Mitscherlich qui, dans les scories des usines métallurgiques, ont trouvé des produits qui étaient identiques à des minéraux connus. Le premier essai de reproduction de minéraux qui ait réussi est celui de James Hall, qui a obtenu du carbonate de chaux cristallisé (marbre) en chauffant du calcaire sous pression (139). Berthier et Mitscherlich ont obtenu artificiellement le mica, le pyroxène et autres minéraux analogues en fondant de la silice avec de la chaux, de la magnésie et de l'oxyde de fer (140). Gaudin a produit de petits rubis en fondant au chalumeau oxhydrique de l'alun d'ammoniaque additionné d'un peu d'oxyde de chrome (141). Gay-

(132) *Compt. rend.*, LXIX, 445, 606, 657, etc

(133) *Wiener Ber.*, LXXVI, (2), 499 ; LXXIX, (2), 8, et LXXXII, (2), 425.

(134) *Journ. of. chem. Soc.*, 1882, p. 130.

(135) *Ber. chem. Ges.*, XVI, 2051 ; XVIII, 1426

(136) *Wiedem. Ann.*, XXV, p. 80 (1885).

(137) *Abh. Berl. Akad.*, de 1890 à 1891.

(138) *Ueber krist. Hüttenprodukte.*

(139) GEHLEN, *Journ. Chem.*, I, 271.

(140) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXIV, 355.

(141) *Ann. Pharm.*, XXIII, 234 ; voir aussi FRÉMY et FEIL, *Compt.-rend.*, LXXXV, 1029.

Lussac a obtenu le fer oligiste par action de la vapeur d'eau sur le chlorure ferrique (142). Ebelmen a pu préparer une série de minéraux cristallisés, peu fusibles ou infusibles, en se servant de borax ou d'acide borique comme dissolvant (143). Becquerel a obtenu à l'état cristallisé des corps insolubles dans l'eau, comme le chlorure d'argent, le sulfure d'argent, le sous-oxyde de cuivre, le carbonate de cuivre basique, etc., en les produisant par des réactions chimiques très lentes (144).

Sans entrer dans les détails de ces questions, je vous dirai que Sénarmont s'est posé le problème, qu'il a résolu au moins en partie, de déterminer et de réaliser les conditions dans lesquelles les minéraux cristallisées ont pu se former dans les filons. Pour cela il employa principalement l'action de l'eau, à 350° et sous pression (145). Mentionnons aussi que Sainte-Claire-Deville (146) et ses élèves ont découvert et utilisé l'influence de l'acide fluorhydrique et d'autres composés du fluor pour obtenir la cristallisation de divers composés, et enfin que Hautefeuille (147) est le premier qui ait reproduit artificiellements les feldspaths sodique et potassique.

Un grand pas dans la connaissance de la continuité des divers états physiques de la matière a été réalisé par l'introduction de la notion de la *température critique* ou du *point d'ébullition absolu*.

Dès 1822, Cagniard de la Tour (148) avait observé qu'en chauffant des liquides dans des tubes scellés, qu'il remplissait en grande partie, il arrive une température pour laquelle le ménisque disparaît et où tout le contenu paraît homogène. Il en conclut qu'à cette température, malgré la pression, le liquide est tout entier transformé en vapeur. Si remarquables que fussent ces expériences, elles ont peu attiré l'attention et

(142) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXII, 415.
(143) *Compt. rend.*, XXV, 661, et *Ann. de Chim. et Phys*, XXII, 213.
(144) *Ann. de Chim. et Phys.*, LI, 101.
(145) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXX, 212.
(146) CARON et DEVILLE, *ibid.*, CVIII, 55 ; CIX, 242, etc.
(147) *Compt-rend.*, XC, 830.
(148) *Ann. de Chim. et Phys.*, XXI, 127, 180 ; XXII, 410.

ce n'est que 33 ans plus tard que Wolf (149) et Drion (150) ont cherché à déterminer pour quelques liquides les températures auxquelles avait lieu la transformation signalée par Cagniard de la Tour. En 1861. Mendéléief proposa pour cette température le nom très bien choisi de *point d'ébullition absolu,* qu'il définit comme la température à laquelle la cohésion et la chaleur de vaporisation du liquide deviennent nulles, et à laquelle le liquide se transforme en vapeur, quels que soient le volume et la pression (151).

Huit ans plus tard parut le célèbre mémoire d'Andrews (152), où est étudiée avec précision la relation entre la pression, le volume et la température de l'acide carbonique et où il est démontré qu'au-dessus de 30°92 ce dernier ne peut plus être liquéfié. L'auteur appelle cette température, *température critique,* et *pression critique* la pression sous laquelle la liquéfaction a lieu immédiatement au-dessous du point critique. Les observations d'Andrews ont permis de tracer pour diverses températures les isothermes de l'acide carbonique, qui représentent les relations entre le volume et la pression. Il se trouve qu'au-dessous de 30°,92 ces courbes n'ont pas une marche régulière et sont formées de plusieurs portions distinctes, ce qui n'est plus le cas au-dessus de cette température. Bien qu'à des températures un peu au-dessus de 30°,92, on trouve encore des variations brusques de courbure, celles-ci ont complètement disparu à 48° et dans toute son étendue la courbe est alors représentée par l'équation des gaz :

$$pv = C,$$

c'est-à-dire par une hyperbole équilatère. C'est pourquoi on a abandonné les anciennes définitions du gaz et de la vapeur, et aujourd'hui l'on appelle gaz tout fluide élastique chauffé au-dessus de sa température critique (153). La continuité de l'état liquide et de l'état gazeux se montre surtout lorsqu'on chauffe

(149) *Ann. de Chim. et Phys.,* (3), XLIX, 265.
(150) *Ibid.,* (3), LVI, 33.
(151) *Ann. der Chem. u. Pharm.,* CXIX, 1.
(152) *Philos. Trans.,* 1869, (2), p. 575.
(153) Wroblewsky a attaqué récemment l'idée de la température critique (*Monatsh.,* VII, 383), mais nous ne pouvons entrer ici dans ces considérations.

un liquide sous une pression plus forte que la pression critique. Dans ce cas on ne remarque jamais une séparation du liquide et du gaz, mais le liquide se transforme en gaz sans que cette transformation s'accompagne d'une hétérogénéité apparente (154).

Ces travaux ont exercé une influence décisive sur les recherches concernant la condensation des gaz. On sait avec quel succès Faraday s'était appliqué à cette tâche et comment, par une méthode simple et ingénieuse, il a liquéfié toute une série de gaz (155). Il opérait sur une petite échelle ; Thilorier a le premier liquéfié l'acide carbonique en grande quantité (156). Mettant à profit les expériences de ce dernier, Faraday a continué ses recherches (157), mais il ne put arriver à aucun résultat avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'oxyde azotique, etc., et même Natterer ne put liquéfier l'hydrogène sous une pression de 2790 atmosphères (158).

Ce n'est qu'en 1877 que Pictet (159) et Cailletet (160) réussirent à peu près en même temps à liquéfier les principaux gaz, alors réputés permanents ; mais les méthodes et les moyens qu'ils employaient ne permettaient pas d'obtenir les corps à l'état liquide stable et de déterminer leurs constantes physiques (points d'ébullition, température critique, densité, etc). Wroblewsky le premier réussit à le faire (161), et son travail est un modèle parfait de technique expérimentale.

Le lien intime qui unit la physique et la chimie et que nous avons pu remarquer dans les questions dont nous venons de parler, se montre bien plus encore dans la thermochimie, chapitre commun aux deux sciences et de même importance pour chacune. C'est Laplace et Lavoisier que l'on doit considérer

(154) Comp. OSTWALD, *Allgem. Chem.*, I, 267.

(155) *Phil. Trans.*, 1823, p. 160, 189.

(156) *Ann. de Chim. et Phys.*, LX, 427.

(157) *Phil. Trans.*, 1845, p. 1 ; *Pogg. Erg.*, II, 193.

(158) *Pogg. Ann.*, XCIV, 436.

(159) *Compt.-rend.*, LXXXV, 1214, 1220 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), XIII, 445.

(160) *Compt.-rend.*, LXXXV, 851, 1016, 1213 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), XV, 132.

(161) *Monatshefte*, 1885, VI, 204.

comme les fondateurs de la thermochimie, non seulement à cause de leurs recherches sur les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les chaleurs de combustion, mais encore en raison des définitions précises qu'ils ont données (162) et de la proposition fondamentale qu'ils ont déduite de la loi mécanique de la conservation de la force vive, bien qu'ils ne l'aient pas formulée d'une façon absolument nette :

La chaleur qui devient libre lors d'une combinaison ou d'un changement d'état est de nouveau absorbée dans la décomposition ou dans le retour à l'état primitif et inversement (163).

Cette proposition reçut de Hess, en 1840, une autre forme très importante pour la pratique de la thermochimie et rigoureusement exacte : *Le dégagement de chaleur correspondant à un phénomène chimique est le même, que le phénomène s'effectue en une seule fois ou bien en plusieurs phases successives* (164).

Hess l'a établie par l'expérience et il l'a souvent utilisée pour calculer des quantités de chaleur inaccessibles à la mesure directe ; il procédait exactement comme on le fait encore aujourd'hui.

D'une grande importance sont encore les travaux très étendus de Favre et Silbermann (165), qui contiennent des déterminations calorimétriques souvent très exactes, surtout de chaleurs de combustion et qui, il y a une quarantaine d'années, formaient encore la base expérimentale de la thermochimie. Il est vrai qu'ils ont été dépassés plus tard par les expériences de J. Thomsen et de Berthelot, qui embrassent presque tout le domaine de la chimie.

Le premier (166) reconnaît que la proposition de Hess est

(162) Voir p. 25.

(163) *Œuvres de Lavoisier,* II, p. 285.

(164) *Pogg. Ann.,* L, 385 ; LII, 97 ; voir aussi les classiques d'*Ostwald,* n° 9.

(165) *Ann. de Chim. et Phys*, (3), XXXIV, 357 ; XXXVI, 1 ; XXXVII, 406.

(166) *Pogg. Ann*, LXXXVIII, 349 ; XC, 261 ; CXI, 83 ; CXII, 34 ; CXXXVIII, 65 ; CXXXIX, 193 : voir aussi *Ber. chem. Ges.,* II, 482, 701 ; III, 187, 496, 716, 927 ; IV, 308, 586, 591, 597, 941 ; V, 170, 181, 508, 614, 1014 ; VI, 233, 423, 697, 710, 1330, 1434 ; VII, 31, 397, 452, 996, 1002 ; IX, 162, 268, 307 ; X, 1017, etc., et *Thermochem. Untersuchungen,* Leipzig, 4 vol.

une conséquence du premier principe de la théorie mécanique de la chaleur, qu'il prend comme base de ses considérations théoriques. Il pose ensuite un second principe, d'après lequel *toute réaction simple ou complexe, de nature purement chimique, serait accompagnée d'un dégagement de chaleur,* et il cherche à l'établir par la théorie et par l'expérience. Le plus souvent ce principe est d'accord avec les faits, mais on connaît des exceptions. Horstmann admet que, par elles-mêmes, les forces chimiques tendent toujours à provoquer des réactions exothermiques (167) et que les réactions endothermiques peuvent être considérées comme des conséquences d'une action de la chaleur.

Thomsen a essayé récemment de calculer à l'aide des nombres fournis par l'expérience les grandeurs de l'affinité du carbone exprimées en calories et de déduire de ces grandeurs les chaleurs de formation de nombreuses substances organiques. Ici encore on a trouvé en général une concordance remarquable, mais il y a toujours des exceptions. Nous avons déjà fait voir que de telles considérations ont été utilisées pour contrôler la structure des combinaisons organiques.

Berthelot (168) a posé trois principes, dont le premier dit que la chaleur dégagée dans les phénomènes chimiques mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans la réaction ; c'est donc une application du premier principe de la théorie mécanique de la chaleur. D'après le second principe de Berthelot, le dégagement de chaleur, dans un phénomène chimique où il n'y a aucun travail extérieur produit, ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système ; c'est une expression plus nette de la proposition de Lavoisier et Laplace (169). Enfin le troisième principe exprime que *toute réaction chimique accomplie sans le secours d'aucune énergie étrangère tend à la formation du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Ce « principe du travail maximum » a soulevé de nombreu-

(167) Comp. Horstmann, *Théor. Chem.*, p. 612 et suiv.

(168) *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), VI, 209 ; XVIII, 103 ; XXIX, 94 , (5), IV, 5, etc., et *Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie,* 1879 ; deux vol.

(169) V. p. 313.

ses discussions. Non seulement son individualité a été combattue puisqu'on a voulu n'y voir qu'une autre forme du principe de Thomsen (voir p. 313) (170), mais son exactitude même a été niée. Berthelot s'est élevé contre ces deux opinions (171), mais il n'a pu démontrer l'exactitude générale du principe.

Remarquons en passant que les expressions aujourd'hui si employées de « Wærmetœnung » (effet thermique) et de « réaction exothermique et endothermique » ont été introduites dans la science, la première par Thomsen (172) et la seconde par Berthelot (173).

La recherche des relations des forces électriques et des forces chimiques a occupé bien des chercheurs de génie depuis Davy et Berzélius, sans que jusqu'ici la lumière complète ait été faite dans cet important domaine. La loi électrolytique de Faraday (174) est une loi expérimentale et on doit la regarder aujourd'hui comme un des appuis les plus solides de la théorie de la valence (175). Les belles recherches de Daniell et Miller (176), de Hittorf (177) et de Kohlrausch (178), ont apporté divers éclaircissements au phénomène de l'électrolyse. Un point essentiel de la question a reçu récemment sa solution par l'application du principe de la conservation de l'énergie aux réactions électrolytiques ; je veux parler de la relation entre l'énergie chimique et la force électromotrice. Ce sont les importants travaux de Braun (179) et de Helmholtz (180) qui ont pro-

(170) THOMSEN, *Ber. chem. Ges.*, VI, 423 ; BERTHELOT, *Bull. Soc chim.*, XIX, 485 ; OSTWALD, *Allgem. Chem.*, II, 20.

(171) Voir RATHKE, *Ueber die Prinzipien der Thermochemie*, Halle, 1881, et surtout HELMHOLTZ *Zur Thermodynamik chemischer Vorgænge*, *Akad. Ber.*, 1882, 22 et 825.

(172) *Pogg. Ann.*, LXXXVIII, 351.

(173) *Méc. chim.*, II, 18.

(174) *Phil. Trans.*, 1834, 77 ; *Pogg. Ann.*, XXXIII, 301.

(175) LADENBURG, *Ber. chem. Ges.*, V, 753.

(176) *Pogg. Erg.*, I, 565 ; *Pogg. Ann*, LXIV, 18.

(177) *Pogg. Ann.*, LXXXIX, 176 ; XCVIII, 1 ; CIII, 1 ; CVI, 337, 513.

(178) *Wiedem. Ann.*, VI, 1 et 145.

(179) *Wiedem. Ann.*, V, 182 ; XVI, 561 et XVII, 593.

(180) *Ber. Berliner Akad.*, 1882, 22 et 825. *Gesamm. Abhandl.*, II, 985.

jeté la lumière sur cette relation. Le premier a montré qu'il y a des piles dans lesquelles la force électromotrice a une valeur plus petite et d'autres où elle a une valeur plus grande que celle qui correspond à la variation de l'énergie chimique. Helmholtz a formulé cette proposition, que l'énergie du courant n'est égale à l'énergie chimique que dans le cas où la force électromotrice de l'élément est indépendante de la température. Si la force électromotrice augmente avec la température, il y a encore, en plus de l'énergie chimique, de la chaleur employée à la production du courant ; dans le cas contraire, une partie de l'énergie chimique devient libre sous forme de la chaleur.

L'exactitude de ce principe a été vérifiée expérimentalement par Helmholtz lui-même et par d'autres observateurs (181), notamment par Jahn (182).

Nous ne pouvons qu'effleurer ici les relations également importantes pour la théorie et pour la pratique entre les propriétés chimiques et les propriétés optiques, car nous n'avons à signaler que peu de résultats d'ordre général. Les actions chimiques de la lumière ont été étudiées d'une façon précise, surtout dans trois cas : 1° sur les sels d'argent (183) ; 2° sur l'assimilation dans les parties vertes des plantes (184) ; 3° sur le mélange tonnant de chlore et d'hydrogène (185).

Draper avait cherché à démontrer que l'intensité lumineuse est proportionnelle à l'effet produit ; les preuves ont été complétées par Bunsen et Roscoe. Scheele avait déjà remarqué que les diverses radiations lumineuses ne participent pas également à l'action de la lumière ; divers observateurs l'ont confirmé et enfin Bunsen et Roscoe l'ont établi d'une façon précise. Com-

(181) Czapski, *Wiedem. Ann.*, XXI, 209 ; Gockel, *ibid.*, XXIV, 618.

(182) Jahn, *ibid.*, XXVIII, 21.

(183) Scheele, *Van der Luft und dem Feuer*, p. 72 ; Sénebier, *Mém. phys. chim.* ; Draper, *Phil. Mag.*, (3), XIX, 195, etc.

(184) Sénebier, *l. c.*, ; Ingenhousz, *Versuche mit Pflanzen*, Leipzig, 1780 ; Daubeny, *Phil. Trans.*, 1836, 149 ; Draper, *Phil. Mag.*, (3), XXIII, 161 ; Sachs, *Bot. Zeit.*, 1864 ; Müller, *Bot. Untersuch.*, Pringsheim, *Ber. der Berl. Akad.*, 1881 ; Engelmann, *Bot. Zeit.*, 1882, 1888, 1884 ; Reinke, *Bot. Zeitschr.*, 1884, 1, etc.

(185) Bunsen et Roscoe, *Pogg. Ann.*, C, 43 ; CI, 254 ; CXVII, 529 ; *Pogg. Erg.*, V, 177.

me on avait dans diverses circonstances trouvé le maximum d'action dans le violet, on était arrivé à l'idée de rayons chimiques spécifiques, qu'on a dû abandonner ensuite. On peut considérer comme démontré que les rayons de toutes les diverses longueurs d'ondes sont capables d'exercer des actions chimiques (186), bien qu'avec des intensités différentes, variables avec la nature chimique de la substance impressionnable à la lumière. Un fait important c'est que le maximum d'effet se trouve dans des régions du spectre différentes pour des phénomènes chimiques différents. Il est à remarquer que les nombreuses expériences qui ont été faites pour déterminer le maximum de l'action spectrale dans l'assimilation des plantes n'ont pas donné des résultats uniformes. Les uns trouvent le maximum dans le jaune, d'autres dans le rouge. La question présente un assez grand intérêt.

Le fait déjà reconnu par Ingenhousz que l'acide carbonique est décomposé dans les parties vertes des plantes eut bientôt conduit à présumer une relation entre le pigment chlorophyllien et les phénomènes chimiques de l'assimilation, et dès 1824 Dumas avait exprimé que les rayons violets, qui sont surtout absorbés par ce pigment, doivent être les plus efficaces pour l'assimilation (187). Lommel, au contraire, a soutenu cette idée (188) que les rayons compris entre les raies B et C de Frauenhofer, étant les plus intenses et correspondant aussi à un maximum d'absorption par la chlorophylle, doivent jouer le rôle principal dans l'assimilation.

Comme l'ensemble des faits ne paraissait pas favorable à ces deux opinions, Pringsheim à la suite de ses recherches sur l'action de la lumière sur les phénomènes d'oxydation dans les végétaux, a exprimé et cherché à démontrer cette hypothèse que le pigment chlorophyllien n'est pas en réalité le corps chimiquement actif, mais qu'il ne sert que d'écran pour diminuer la respiration de la plante, qui sans cela deviendrait extrêmement vive (189). Mais Pfeffer (190) considère cette hypothèse

(186) Eder, *Handb. der Photographie*, Halle, 1884.
(187) *Essai de stat. chim. des êtres organisés*, p. 24.
(188) *Pogg. Ann.*, CXLIII, 581.
(189) *Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion in der Pflanze*, 1879.
(190) *Pflanzenphysiologie*, 2 Aufl., 1897, I, 327.

comme réfutée par la courbe d'absorption donnée par Engelmann (191), courbe obtenue par la méthode des bactéries (192).

Que dans l'action de la lumière celle-ci doive être absorbée, c'est ce que Draper a déjà voulu démontrer (*l. c.*). Bunsen et Roscoe ont effectué à ce sujet des expériences de mesure, d'où il ressort que dans le gaz tonnant de chlore et d'hydrogène le tiers environ des rayons absorbés est employé à produire le travail chimique. Mais il y a une distinction à faire : celle du cas où, comme dans l'assimilation par les parties vertes des plantes, la lumière doit fournir l'énergie nécessaire au phénomène chimique (qui se fait avec absorption de chaleur), et celle du cas où, comme dans le mélange de chlore et d'hydrogène, la réaction chimique se fait avec dégagement de chaleur. Dans les deux cas la lumière paraît produire un travail ; mais dans le second ce n'est qu'un travail préparatoire servant à écarter les obstacles à la combinaison. Pour cela il faut aussi un certain temps, qu'à l'exemple de Bunsen et Roscoe on nomme *induction photochimique*. C'est ici qu'il faut mentionner les travaux étendus et intéressants de Ciamician sur les produits qui se forment par l'action de la lumière solaire sur les corps organiques (192 *a*).

Il nous resterait encore un vaste domaine à explorer, celui de la physique moléculaire. Celle-ci s'occupe de la détermination des constantes physiques des corps chimiques et cherche des relations entre ces constantes et la composition chimique ou la constitution. C'est Hermann Kopp qui doit être considéré comme le fondateur de cette science. Depuis 1842 il s'est occupé à déterminer les points d'ébullition et les volumes spécifiques ou les volumes moléculaires des liquides (193). Pour que les nombres obtenus puissent être comparés entre eux, il faut qu'ils aient été déterminés dans des conditions comparables, les points d'ébullition sous la même pression et les volumes spé-

(191) *Bot. Zeitung*, 1882, 1883, 1884, 1886, 1887.

(192) Comp. *Jahrbücher f. wissensch. Botanik*, XVII, 1, p. 162 ; *Bot. Zeitung*, 1886, IV, 84.

(192 *a*) *Bull. Soc. chim.*, 1908, 4e série, t. III et IV.

(193) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 86 et 169 ; L, 71 ; *Pogg. Ann.*, LXIII, 283 ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCIV, 257 ; XCV, 121, 307 ; XCVI, 1, 153, 303 ; *ibid.*, *Suppl.*, V, 323, etc.

cifiques aux températures d'ébullition respectives, de telle sorte que les vapeurs correspondantes aient même tension. La pensée directrice d'une telle comparaison, était d'abord qu'à une même différence de composition correspond une même variation des propriétés considérées, ou encore que les propriétés d'un composé sont la somme des propriétés de leurs constituants élémentaires. On a calculé d'après l'expérience la grandeur d'une propriété qui revient à un atome d'un élément et, au moyen des nombres obtenus et connaissant la composition d'un corps, on a établi la grandeur théorique de cette propriété pour le corps composé, de façon à pouvoir la comparer à la grandeur fournie par l'observation. De telles recherches, entre autres, furent exécutées sur les volumes moléculaires, qui ont souvent fourni des résultats très concordants. Dans la suite on trouva bien des divergences et l'on reconnut la nécessité de faire entrer aussi en ligne de compte la constitution des combinaisons, par exemple la valeur du volume atomique attribuable à un atome doit être différente suivant la forme de combinaison sous laquelle il est introduit. Ainsi on a obtenu pour certains cas un moyen de contrôle de la structure chimique établie d'abord par une méthode purement chimique (Comp. p. 239).

Cette voie frayée par Kopp avec beaucoup d'habileté et de succès fut poursuivie par nombre de chercheurs. Les recherches sur les volumes moléculaires ont duré jusqu'à ces derniers temps, et les résultats qu'elles fournirent furent discutés et utilisés d'une façon semblable à celle dont Kopp avait usé (194). D'autres propriétés encore furent étudiées au point de vue de leurs relations avec la composition et la constitution des corps.

C'est ce qui a été fait tout particulièrement au sujet de la réfraction de la lumière par les liquides et les gaz. Comme l'indice de réfraction d'une substance dépend à la fois de la longueur d'onde et de la température, on ne l'a pas employé

(194) Comp. entre autres A. Pierre, *Ann. der Chem u. Pharm.*, LVI, 139 ; LXIV, 158 ; LXXX, 125 ; XCII, 6 ; Buff, *ibid.*, *Suppl.*, IV, 129 ; Ramsay, *Ber. chem. Ges.*, XII, 1024 ; Thorpe, *Chem. Soc.*, 1880, p. 141, et 327 ; Lossen, *Ann. Chem.*, CCXIV, 138 ; Elsæsser, *ibid.*, CCXVIII, 302 ; R. Schiff, *ibid.*, CCXX, 71, etc.

lui-même directement dans les études de comparaison. A la vérité on a d'abord cherché à s'affranchir de la dispersion en prenant l'indice de réfraction pour une longueur d'onde déterminée. Ainsi dans ses recherches Landolt utilisa l'indice de réfraction relatif à la raie C de l'hydrogène incandescent. Au contraire, par application de la formule de Cauchy et après détermination de l'indice de réfraction pour plusieurs longueurs d'onde, Brühl a calculé un coefficient indépendant de celles-ci (s'appliquant à des longueurs d'onde infiniment grandes) (195).

On a essayé d'obtenir des résultats indépendants de la température par l'emploi de l'expression $\frac{n^2-1}{d}$ donnée par Laplace pour le pouvoir réfrigent (196) (n représente l'indice de réfraction et d la densité). Mais on dut bientôt reconnaître que cette fomule ne satisfait pas à la condition cherchée (indépendance de la température) ; elle avait d'ailleurs perdu toute signification physique par l'abandon de la théorie de l'émission. Gladstone et Dale (197) ont ensuite montré par l'expérience que dans de nombreux cas l'expression $\frac{n-1}{d}$ satisfait aux exigences. Le produit de cette grandeur par le poids moléculaire, ce qu'on appelle l'équivalent moléculaire de la réfraction, a servi de base aux recherches étendues de Landolt (198) ; il a été trouvé dépendant surtout de la composition chimique (l'influence de la constitution chimique a été constatée mais non étudiée), de sorte que Landolt a pu calculer les équivalents de la réfraction des atomes élémentaires de C, H et O, et déduire de ceux-ci les grandeurs relatives aux diverses combinaisons ; les résultats ainsi calculés présentent souvent une concordance excellente avec ceux que fournit l'observation. Il avait d'ailleurs limité ses recherches à la série grasse de la chimie organique. Elles furent con-

(195) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CC, 166. Dans un mém. plus récent (*Ann.*, CCXXXV, 1), Bruhl rejette ce coefficient de réfraction de Caucchy et revient à l'indice de réfraction dépendant de la dispersion.

(196) *Mécanique céleste*, IV, 232.

(197) *Phil. Trans.*, 1858 et 1863.

(198) *Pogg. Ann.*, CXVII, 353 ; CXXII, 545 ; CXXIII, 595.

sidérablement étendues, d'abord par Hagen (199), puis par Gladstone (200), qui étudièrent la réfraction chez beaucoup de combinaisons organiques et déterminèrent les équivalents de réfraction de la plupart des éléments.

Dans l'intervalle, H. A. Lorentz (201) et L. Lorenz (202) avaient déduit théoriquement et par des procédés indépendants l'un de l'autre une autre grandeur $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, comme constante de réfraction, qui fut utilisée principalement par Landolt (203) et son élève Brühl. Le produit de cette quantité par le poids moléculaire est appelé la *réfraction moléculaire* ; Brühl l'a étudié notamment pour des corps très dispersifs, pour les composés aromatiques (204). Il est arrivé à cette conclusion que la réfraction atomique des éléments polyvalents est variable et que celle du carbone, par exemple, est beaucoup plus grande lorsque des liaisons doubles ou triples, ou bien, selon sa manière de voir, lorsque des valences de carbone non saturées existent dans la combinaison. Il a déterminé cette augmentation pour les liaisons éthylénique et acétylénique et a ensuite calculé les réfractions moléculaires ; il a obtenu ainsi des nombres qui souvent présentent un accord satisfaisant avec ceux que fournit l'expérience. Des recherches ultérieures de Nasini et Bernheimer (205) et de Kanonnikof (206) n'ont confirmé qu'en partie les conclusions de Brühl, cependant ce dernier espère pouvoir écarter les exceptions (207). Mais J. Thomsen a montré que beaucoup des nombres trouvés par Brühl peuvent se calculer sans qu'il soit besoin d'admettre des liaisons

(199) *Ibid.*, CXXXI, 117.
(200) *Proc. Roy. Soc.*, XVI, 439 ; XVIII, 49, et XXXI, 327
(201) *Wiedem. Ann.*, IX, 641.
(202) *Ibid.*, XI, 70.
(203) *Ber chem. Ges.*, XV, 1031.
(204) *Ann der Chem.*, CC, 139 ; CCIII, 1, 255, 363 ; CCXI, 121, 371.
(205) *Beibl. zu Pogg. Ann.*, 1883, 528 ; *Accad. dei Lincei*, (3), XVIII, XIX. etc.
(206) *Ber. chem. Ges.*, XIV, 1697 ; XVI, 3047 ; *Journ. prakt. Chem.*, XXX, 321 ; XXXII, 497.
(207) *Ann. Chem.*, CCXXXV, 1.

doubles ou triples du carbone (208). Ces recherches sont encore d'une importance spéciale en ce que, selon les considérations développées par Exner (209), les réfractions moléculaires représentent aussi les « volumes moléculaires vrais ».

Je ne puis m'étendre longuement sur d'autres recherches dont le but était aussi d'établir par des procédés analogues des relations entre les propriétés physiques et chimiques ; je n'en citerai que quelques-unes. Il y a celles qui fournissent une relation entre le point de fusion des dissolutions et le poids moléculaire du corps dissous (Coppet (210) et Raoult (211)) (voir p. 328), qui se relient à d'autres expériences analogues plus anciennes (212). Indiquons le travail de G. Wiedemann sur le magnétisme moléculaire (213), les recherches sur la transpiration des gaz de Graham (214), de O. E. Meyer (215) et de Maxwell (216), et sur la transpiration des vapeurs de Lothar Meyer (217). Il faut signaler spécialement les recherches de Biot (218) sur la rotation du plan de polarisation, les premières sur ce sujet, auxquelles se rattachent les travaux de Landolt (219) et autres, et les expériences sur la rotation électromagnétique du plan de polarisation de la lumière par Perkin (220).

Enfin je vous dirai quelques mots des relations qui furent trouvées entre la forme cristalline et la composition chimique

(208) *Ber. chem. Ges.*, XIX, 2837.

(209) *Monatsh. f. Chem.*, VI, 249.

(210) *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), XXIII, 366 ; XXV, 502 ; XXVI, 98.

(211) *Compt.-rend.*, XCIV, 1517 ; XCV, 180 et 1030 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), XXVIII, 153 ; (6), II, 133 ; IV, 99 et 115 ; VIII, 289 et 317.

(212) Blagden, *Phil. Trans.*, 1788, LXXVIII, 277 ; Rudorff, *Pogg. Ann.*, CXIV, 63 ; CXVI, 55 ; CXLV, 599.

(213) *Pogg. Ann.*, CXXV, 586 ; CXXVII, 253 et 353.

(214) *Phil. Trans.*, 1846, p. 573, et 1849, p. 349.

(215) *Pogg. Ann.*, CXXV, 546 ; CXXVII, 253 et 353.

(216) *Phil. Trans.*, 1866, p. 249.

(217) *Wiedem. Ann.*, VII, 497 ; XIII, 1.

(218) *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), LIX, 206.

(219) *Das optische Drehungsvermœgen organischer Substanzen*, 1879 ; 2[te] Auflage, 1898.

(220) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXI, 481 ; XXXII, 523, etc.

et qui eurent pour conséquence une extension importante de l'idée de l'isomorphisme. Groth a découvert cette liaison (221), et ses vues ont été largement confirmées par ses propres travaux et ceux de ses élèves. Groth étudie les changements qu'éprouvent les rapports des axes cristallins par l'introduction de groupes substituants, et il arrive à quelques règles précises. Il désigne ces phénomènes sous le nom de *morphotropie,* et il a inspiré beaucoup de recherches pour déterminer l'influence morphotropique de substitutions déterminées.

On a reconnu, par exemple, que les effets morphotropiques du chlore, du brome et de l'iode, vis-à-vis de l'hydrogène, sont analogues, c'est pourquoi ces éléments sont dits isomorphotropes (222). Hintze a ensuite montré que l'isomorphisme doit être considéré comme un cas spécial de morphotropie (223), notion sur laquelle Groth avait déjà appelé l'attention.

(221) *Pogg. Ann*, CXLI, 31 ; *Ber. chem. Ges.*, III, 449, comp en outre LAURENT, *Compt rend*, XV, 350, et XX, 357, *Méthode de Chimie*, p. 156.

(222) HINTZE, *Pogg. Erg.*, VI, 195

(223) *Habilitationsschrift*, Bonn, 1884

SEIZIEME LEÇON

LOI DES MASSES ACTIVES. — THÉORIE DES PHASES. — THÉORIE DES ÉTATS CORRESPONDANTS. — THÉORIE DES SOLUTIONS. — ELECTROCHIMIE. — AIR LIQUIDE. — LES NOUVEAUX ÉLÉMENTS DE L'AIR. — LA CHIMIE DE L'AZOTE. — TEMPÉRATURES DE TRANSFORMATION. — STÉRÉOCHIMIE. — TAUTOMÉRIE. — NOUVELLES DÉCOUVERTES EN CHIMIE ORGANIQUE.

Si l'on embrasse d'un coup d'œil l'évolution de la chimie pendant les vingt ou trente dernières années, on voit qu'elle est caractérisée par la poussée de plus en plus vigoureuse de la Chimie physique ou, comme disent quelques-uns, de la Chimie générale, qui s'est élevée au rang d'une science de premier ordre. Ce développement est dû en grande partie à des chercheurs éminents tels que Horstmann, Gibbs, van der Waals et surtout van't Hoff, qui se sont appliqués spécialement à la culture de ce domaine, et par leurs découvertes et leurs méditations ont donné à la chimie physique ce remarquable essor. D'autre part, on ne peut nier que ce n'est pas un simple effet du hasard qui a fait coïncider cet essor avec la publication du grand traité de Chimie générale, d'Ostwald ; cet ouvrage, où pour la première fois on trouvait un tableau complet de ce qui avait été fait dans cette science, a excité et développé l'esprit de recherche d'une façon vraiment exceptionnelle. De plus la fondation par Ostwald et van't Hoff de la *Zeitschrift für physikalische Chemie,* à laquelle collaborent d'une façon effective les investigateurs les plus éminents, continue à entretenir et à encourager cet esprit, de sorte que ce journal peut être compté au nombre des meilleures publications périodiques consacrées à cette science.

En entrant dans le sujet, je dois d'abord ajouter quelques compléments à ce que je vous ai dit dans la quinzième leçon au sujet de la loi de l'action des masses (voir p 303). Parmi les innombrables application de cette loi, quelques-unes méritent plus particulièrement d'être indiquées.

Les recherches de Hautefeuille sur la formation de l'acide iodhydrique à partir des éléments (1) et celles plus récentes et plus compètes de Lemoine (2) ont excité un grand intérêt. Ce dernier crut avoir constaté une influence de la pression sur le degré de dissociation de l'acide iodhydrique, ce qui eût été contraire à la théorie. C'est pourquoi, à l'instigation de V. Meyer, les expériences furent reprises par Bodenstein (3). Ce dernier trouva d'abord un écart de la théorie encore plus grand, en ce qui concerne l'indépendance de l'état d'équilibre et de la pression, et ce n'est que dans une étude ultérieure (4) qu'il parvint à constater une concordance parfaite de la théorie et de l'expérience, après avoir découvert et évité la cause de l'erreur.

La dissociation des gaz a présenté fréquemment l'occasion d'appliquer la théorie, par exemple dans la dissociation de N^2O^4 (5), dans la décomposition de la combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle (6), dans la décomposition de l'anhydride carbonique en oxygène et oxyde de carbone (7) etc.

La loi de l'action des masses a été aussi utilisée maintes fois dans les recherches sur la dissociation électrolytique, mais je n'en parlerai pas pour le moment, ce sujet devant être traité plus loin. Par contre j'entrerai dans quelques détails sur d'autres travaux qui concernent l'équilibre chimique. Ces études ont été inspirées par la théorie des phases, que nous devons à Gibbs (8). La règle des phases qu'il a découverte et développée et qui a été de nouveau démontrée par van der

(1) *Compt. rend.*, LXIV, 618.
(2) *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), XII, 145
(3) *Zeitschr. f. phys. Chem*, XIII, 56
(4) *Ibid.*, XXII, 1.
(5) NATANSON, *Wiedem. Ann.*, XXIV, 454, et XXVII, 606.
(6) FRIEDEL, *Bull. Soc. chim*, XXIV, 241 (1875).
(7) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, II, 782.
(8) *Transactions Connecticut Academy*, III, 108 et 343, 1876. Trad. française de LE CHATELIER, Paris, 1899.

Waals (9) peut se formuler ainsi : *L'équilibre parfait ne peut avoir lieu que lorsque le nombre des « phases » existantes surpasse de un le nombre des « constituants indépendants »*.

Les « phases » sont les constituants homogènes d'un complexe hétérogène. Tout état d'agrégation forme au moins une phase ; à l'état solide et à l'état liquide plusieurs phases peuvent coexister, tandis qu'un gaz, quelque complexe qu'il soit, ne forme jamais qu'une seule phase.

Sous le nom de « constituants indépendants » on comprend les éléments ou combinaisons dont la quantité peut être choisie indépendante de toute autre (10). Le sel ammoniac ne contient ainsi qu'un seul constituant indépendant, qui sera N, H ou Cl, à volonté. Mais si l'on ajoute au sel ammoniac un excès d'acide chlorhydrique, on aura deux constituants indépendants. Le carbonate de calcium au-dessus de sa température de dissociation a deux constituants indépendants, par exemple Ca et C, car la composition des deux phases solides, $CaCO^3$ et CaO, n'est pas déterminée par Ca seul. Il résulte de là que pour le sel ammoniac on a l'équilibre parfait avec deux phases et que pour la calcite l'équilibre parfait hétérogène a lieu avec trois phases.

L'équilibre parfait est un état qui comprend encore *un degré de liberté* ; par exemple, la température peut varier sans que l'équilibre cesse d'exister.

S'il y a $n+2$ phases et n constituants indépendants, l'équilibre n'a lieu qu'en des *points singuliers*, c'est-à-dire qu'à une température déterminée (points multiples, températures de transition, températures de transformation) ; s'il y a autant de phases que de constituants indépendants : on a un équilibre incomplet, c'est-à-dire qu'à chaque température correspond une série de pressions.

Cette règle des phases a trouvé de multiples applications, comme Roozeboom notamment l'a montré (11). Ce savant a

(9) *Rec. Trav. Chim.*, VI, 265, communiquée par ROOZEBROOM.

(10) Je suis ici l'exposé de PLANCK (voir art. *Thermochemie*, dans le *Handwœrterb. der Chem.* de LADENBURG, XI, 636).

(11) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, II, 449, 513 ; IV, 31 ; V, 198 ; X, 477 , *Rec. Trav. Chim.*, IV et suivants.

étudié la relation des états d'agrégation, l'équilibre entre l'eau et l'anhydride sulfureux, les hydrates du chlorure ferrique, etc. En outre la règle des phases s'applique aux phénomènes de dissociation, au passage d'une modification allotropique à une autre, etc., (12).

La théorie des états correspondants de van der Waals (13) et celle des solutions de van't Hoff (14) sont peut-être d'un intérêt encore plus grand que celui de la règle des phases, dont l'importance a été quelquefois exagérée. Van der Waals a réalisé un progrès essentiel en remplaçant l'équation caractéristique des gaz :

$$pv = RT$$

qui se déduit des lois de Boyle-Mariotte et de Henry-Gay-Lussac, par la suivante :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

où a et b sont des constantes qui doivnt rendre compte du volume des molécules qui n'est pas entièrement négligeable (b est égal à 4 fois ce volume), et de la cohésion des gaz.

Cette équation de van der Waals ne répond pas seulement mieux que la précédente à la façon de se comporter des gaz, surtout s'ils sont comprimés, mais elle s'applique encore sans modification à l'état liquide : Comme les constantes a et b peuvent se déterminer d'une façon relativement simple d'après les données critiques (volume, température et pression) et d'après la manière d'être des gaz sous fortes pressions, l'équation de van der Waals nous donne le moyen d'exprimer la façon complète de se comporter des substances homogènes liquides ou gazeuses vis-à-vis des changements de pression, de température et de volume ; elle est donc d'une importance fondamentale. Son exactitude a été vérifiée principalement par Young (15).

(12) Comp. les art. de MEYERHOFFER, Leipzig, 1893 ; de BANCROFT, Leipzig, 1897. VAN'T HOFF, *Ueber das Gleichgewicht kondensierter Systeme.*

(13) *Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.*

(14) *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous,* Stockholm, 1886 (en extrait dans *Zeitschr. f. physik. Chem.,* I, 481).

(15) *Phil. Mag.,* XXXIII, 154, et XXXIV, 505.

La théorie des solutions repose sur les notions fournies par les expériences connues de Pfeffer (16), qui ont été elles-mêmes rendues possibles par la découverte des membranes semi-perméables de Traube (17).

Expliquant la pression osmotique par les chocs des molécules dissoutes contre les parois du vase, van't Hoff arrive à établir une ressemblance entre l'état de dissolution et l'état gazeux. Les lois de Boyle-Mariotte, de Henry-Gay-Lussac, ainsi que l'hypothèse fondamentale d'Avogadro peuvent maintenant s'appliquer aux solutions, et tout d'un coup ce domaine, qu'on pouvait considérer comme un des plus obscurs de la chimie, devint accessible au chercheur et fournit aussitôt des résultats utilisables dans toutes les branches de cette science.

C'est alors seulement que les relations importantes entre l'abaissement du point de fusion et la diminution de la tension de vapeur ou bien l'élévation du point d'ébullition, d'une part, et le poids moléculaire de la substance dissoute, d'autre part, trouvent leur signification théorique. Ces relations auxquelles nous avons déjà fait allusion (p. 322) ont été établies expérimentalement et formulées par Raoult (18). Par suite des améliorations et des simplifications qui furent apportées à la méthode de détermination des poids moléculaires de Raoult (19), celle-ci est devenue d'un usage courant, et ses résultats, surtout ceux que donne l'abaissement du point de congélation, paraissent aussi dignes de confiance que ceux de la densité de vapeur.

Raoult avait du reste déjà fait remarquer que ses règles ne sont pas exactes, surtout pour les solutions aqueuses des sels et des acides, et qu'elles fournissent toujours des poids moléculaires qui sont plus faibles que ceux qu'on peut considérer comme normaux et ne sont parfois que la moitié ou même le

(16) *Osmot. Unters.*, Leipzig, 1877.

(17) *Archiv. f. Anat. u. Phys.*, 1867.

(18) *Ann. de Chim. et Phys.*, (6), II, 66, 99 ; VIII, 289 et 317 ; XX, 297 ; *Compt.-rend.*, LXXXVII, 167. La littérature des prédécesseurs de Raoult est très complète dans *Allgemeine Chemie*, von Ostwald, I, 705 et 741.

(19) Voir surtout Beckmann, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, II, 638 ; IV 532 ; VIII, 223 ; XVIII, 473, etc.

tiers de ceux-ci. Ce fait manquait toujours d'explication, de sorte que la valeur ou tout au moins la généralité de la théorie de van't Hoff paraissait remise en question. La difficulté fut résolue d'une manière analogue à celle des densités de vapeurs anormales (comp. 293). Arrhénius procéda alors comme avaient fait autrefois Cannizzaro, Kékulé et Kopp.

Son hypothèse, établie en 1887 (20), suppose *réellement existant* l'état qui serait nécessaire pour qu'il y ait concordance entre la théorie de van't Hoff et les nombres fournis par les règles de Raoult. Il montre que les solutions qui ne donnent pas des nombres conformes à la théorie sont précisément les électrolytes, les liquides que le courant décompose en ions. Il admet alors que ce n'est pas le courant qui provoque la décomposition en ions, que ceux-ci se forment par le fait même de la dissolution, qui s'accompagne toujours d'une dissociation (électrolytique) plus ou moins complète, dont le degré dépend principalement de la dilution. Bientôt furent trouvées diverses méthodes de détermination de ce degré de dissociation par Arrhénius lui-même (21), par Planck (22), Ostwald (23), etc., et, ce qui est très important, ces méthodes fournirent des résultats concordants.

L'hypothèse d'Arrhénius, comme il fallait s'y attendre, rencontra beaucoup d'adversaires. Admettre qu'une solution aqueuse de sel marin contient des ions sodium et des ions chlore, qui ne sont que des atomes chargés d'électricité et se comportent comme des molécules libres, était une opinion qui devait se heurter à une grande résistance de la part des chimistes, car elle semblait d'abord en contradiction avec l'observation directe et avait quelque chose de métaphysique. En outre, l'intelligence de certaines réactions, qui autrefois paraissaient très simples, devenait plus difficile ; par exemple, la dé-

(20) *Zeitschr. f. phys. Chem.* I, 631. Comme prédécesseurs d'Arrhénius, il faut citer Clausius (*Pogg. Ann.*, CI, 138), et Helmholtz (*Wiedem Ann.*, XI, 737). En même temps qu'Arrhénius, Planck a aussi exprimé d'une façon nette l'idée de la dissociation des sels en solution aqueuse. (*Zeitschr. f. phys Chem.*, I, 577).

(21) *Zeitschr. f phys. Chem.*, II, 491.

(22) *Wiedem. Ann.*, XXXIV, 139.

(23) *Zeitschr f. phys. Chem.*, II, 36 et 270.

composition de l'eau par les métaux alcalins (24), car on ne pouvait plus admettre une combinaison avec l'oxygène et à peine un déplacement des ions H par les ions Na. Mais quelle est l'importance de ces objections vis-à-vis des grands avantages que nous tirons de l'hypothèse de la dissociation électrolytique. Toute une série de faits qui étaient inexplicables trouvent en elle une explication satisfaisante. La loi dite de la *thermoneutralité* de Hess (25), qui a été vérifiée au moins en partie par les célèbres recherches de Thomson (26) et de Berthelot (27), est parfaitement d'accord avec la théorie des ions ; il en est de même des exceptions à cette loi qui doivent se rencontrer dans les dissociations incomplètes ; sans cette théorie, tous ces faits formeraient une énigme indéchiffrable (28).

Il en est de même de l'identité de la chaleur de neutralisation d'une même base par différents acides, et vice versa, ainsi que de la loi de Oudemans (29) et Landolt (30) selon laquelle les sels d'un alcaloïde optiquement actif ou d'un acide optiquement actif ont même pouvoir rotatoire pour des concentrations équivalentes ; le pouvoir rotatoire magnétique (31) et le magnétisme atomique (32) sont aussi d'accord avec la théorie de la dissociation électrolytique. La proposition suivant laquelle les spectres des solutions étendues de divers sels ayant un même ion coloré sont identiques (33), ainsi que celle qui exprime que l'indice de réfraction moléculaire des sels en solution dans l'eau est une propriété additive (34), trouvent leur explication dans cette théorie. Mais le fait le plus important est peut-être la proportionnalité entre la conductivité électrique et la grandeur de

(24) Comp. OSTWALD, *Lehrb.*, 2 Aufl., II, 989.
(25) *Pogg. Ann.*, LII, 79.
(26) *Thermochem. Unters.*, I, 63.
(27) *Ann. de Chim.*, (5), VI, 325.
(28) Voir L. MEYER, *Zeitschr. für phys. Chem.*, I, 134.
(29) *Wiedem. Beibl.*, IX, 635.
(30) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, VI, 1073.
(31) JAHN, *Wiedem. Ann.*, XLIII, 280.
(32) E. WIEDERANN, in LADENBURG's, *Handwœrterbuch*, VII, 31.
(33) OSTWALD, *Zeitschr. für prakt. Chem.*, IX, 579.
(34) GLADSTONE, *Phil. Trans.*, 1868. KANNONIKOF, *Journ. für prakt. Chem.*, (2), XXXI, 339.

l'affinité chez les acides (35), et la démonstration que le degré de dissociation calculé au moyen de la conductivité électrique a sensiblement la même valeur que celle qu'on déduit de l'abaissement du point de congélation, ainsi que l'a prouvé Arrhénius (36). En présence de tous ces faits, il est impossible de douter de l'exactitude de cette hypothèse.

Cette théorie de l'ionisation, comme on l'appelle souvent, nous amène immédiatement à l'électrochimie, qui depuis plus de trente ans a pris un essor inattendu et est devenue aujourd'hui une branche autonome de la science, qui atteint sans cesse de nouveaux succès scientifiques et pratiques. L'enthousiasme avec lequel fut saluée la découverte du courant galvanique et de la pile voltaïque et que nous avons signalé (voir p. 59) a été, comme nous le savons aujourd'hui, pleinement justifié, et bien qu'une longue stagnation ait suivi les grandes découvertes des Ritter, des Davy, des Berzelius et des Faraday et que le domaine fût resté en friche pendant des dizaines d'années, l'idée de ceux-là s'est vérifiée, qui pensaient qu'il y avait encore des trésors insoupçonnés qu'on découvrirait un jour.

La nouvelle électrochimie se rattache immédiatement à ces découvertes déjà anciennes et aux importantes recherches de Hittorf et Kohlrausch, que jusqu'ici nous n'avions pas comprises d'une façon complète ; à chaque instant de nouveaux progrès sont réalisés.

Mentionnons en première ligne les accumulateurs, sans lesquels une utilisation effective de l'électricité aurait été difficilement possible et qui ont trouvé une application si générale. Leur principe et leur emploi reposent sur la polarisation découverte par Ritter (37) et sur les travaux très approfondis de Planté qui remontent jusqu'à 1859 (38). Planté avait construit ce qu'on appelait des piles secondaires, déjà très puissan-

(35) ARRHÉNIUS, *Bihang Svenska Akad.*, VIII, n° 13, 1884. OSTWALD, *Journ fur prakt. Chem.*, XXX, 93.

(36) *Zeitschr fur phys Chem*, I, 631 ; II, 491.

(37) VOIGT'S, *Magazin*, VI, 105. Voir aussi GAUTHEROT SUE, *Hist. du Galvanisme*, II, 209.

(38) *Compt.-rend.*, XLIX, 402 ; L, 640. *Recherches sur l'électricité*, Paris, 1879

tes, qui furent plus tard perfectionnées par Faure (39) d'une façon essentielle.

Il faut citer aussi la construction de l'électromètre capillaire, par Lippmann (40), fondé sur la variation de la tension superficielle du mercure par la polarisation.

D'une grande importance est aussi la théorie de la pile de Volta donnée par Nernst (41). Elle repose sur la théorie de la diffusion établie par ce savant et sur l'idée de la tension de dissolution déduite de la théorie des solutions de van't Hoff. Nernst développe aussi la théorie des piles de concentration et il arrive aux mêmes résultats que ceux que Helmholtz (42) avait obtenus par des considérations thermodynamiques.

Ces travaux ne peuvent être qu'indiqués ici, car ils sont plutôt du ressort de la Physique.

Revenant aux sujets qui nous intéressent plus spécialement, nous devons mentionner tout d'abord les progrès qu'a réalisés la chimie analytique par l'application de l'électrolyse. Cette application est très ancienne et Cruikshank l'avait prévue dès 1801 (43). Au début l'analyse qualitative seule en a profité (44); plus tard Magnus a montré que l'analyse quantitative, c'est-à-dire la séparation des métaux par l'électrolyse, était chose possible (45), et des essais dans cette voie ont été faits par Gibbs (46) et par Luckow (47). Ensuite Classen (48), Miller

(39) Brevet allemand, 1881.

(40) *Ann. de Chim. et Phys.*, (5), V, 494 (1873).

(41) *Zeitschr. für phys. Chem.*, II, 613, (1888) ; IV, 129.

(42) *Sitzungsber. Berl. Akad.*, 1877.

(43) *Nichols. Journ. phil.*, IV, 254.

(44) Comp. entre autres, Davy, *Gilb. Ann.*, IV, 364 et VII, 103 ; Becquerel, *Mém. de l'Acad.*, X, 284 ; Fischer, *Gilb. Ann.*, XLII, 92 ; Gaultier de Claubry, *Journ. Pharm. Chim.*, (3), XVII, 125 ; Nicklès, *Jahresber.* 1862, p. 610 ; Becquerel, *Ann. de Chim. et Phys.*, XLIII, 380 (1830).

(45) *Pogg. Ann. Phys.*, CII, 1.

(46) *Zeitschr. für anal. Chem.*, III, 334.

(47) *Dingler's Polyt. Journ.*, CLXXVII, 231 ; CLXXVIII, 42.

(48) *Handb. der Elektrolyse*, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXVII, 163 et 2060.

et Kiliani (49), Smith (50), Vortmann (51) et autres ont mis en évidence l'utilisation variée de l'électrolyse pour l'analyse quantitative, et Classen a donné la forme sous laquelle on effectue le plus souvent l'expérience. La haute importance de la force électromotrice dans de telles séparations de métaux a été reconnue pour la première fois par Kiliani (52).

Les applications de l'électrolyse à la métallurgie sont peut-être plus importantes encore Après les travaux lointains de Davy (voir p. 62), ce sont surtout les travaux de Bunsen (53), dont une partie a été effectuée en collaboration avec Matthiessen, qui ont réalisé un progrès essentiel. L'électrolyse trouva sa première application technique dans la galvanoplastie découverte par Jacobi et Spencer en 1839, et qui d'ailleurs repose sur les observations faites en 1836 par de la Rive.

La production industrielle des métaux par l'électrolyse ne devint possible qu'après l'invention de la machine dynamo, en 1872 ; elle fut presqu'aussitôt réalisée par la séparation du cuivre de ses solutions (à la Norddeutsche Affinerie, à Hambourg).

Plus tard d'autres métaux, comme le zinc, le magnésium, l'argent, l'or, etc., furent aussi obtenus par voie électrolytique. D'une importance exceptionnelle est la préparation de l'aluminium par voie électrique, que Bunsen avait déjà réalisée (54). A la vérité la méthode industrielle de Héroult (55) diffère de celle de Bunsen en ce que ce ne sont plus les chlorures doubles fondus qui sont électrolysés, mais bien une solution d'alumine dans la cryolithe en fusion.

C'est le moment de vous parler des grands résultats scientifiques et pratiques que Moissan a obtenus au moyen de son

(49) *Lehrb. der anal. Chem.*, München (traduit en français en 1906).
(50) *Journ. Amer. Soc.*, 1894 et 1895 ; *Elektrochem. Zeitschr.*, I, 186, 290 et 313 ; *Zeitschr. für anorg. Chem.*, IV, V, VI.
(51) *Elektrochem. Zeitschr.*, I, 138 ; *Monatshefte*, XIV, 536.
(52) *Berg. u. Hüttenmænnische Zeitschr.*, 1883.
(53) *Ann. der Chem.*, LXXXVII, 137 ; *Pogg. Ann.*, XCI, 619 ; XCII, 648 ; *Ann. der Chem.*, XCIV, 107, etc.
(54) *Pogg. Ann.*, XCII, 648.
(55) Brevet allemand de décembre 1887.

four électrique (56). Il faut signaler la production du diamant artificiel, la fabrication du carbure de calcium, qui avait toutefois été découvert longtemps auparavant par Wœhler (57), celle de beaucoup d'autres carbures, la préparation à l'état pur du chrome et d'autres métaux difficilement fusibles, etc. La première production du carborundum, qu'on lui attribue parfois, appartient à l'américain Acheson (58). Il est à remarquer que dans beaucoup de ces expériences l'électricité ne sert qu'à produire des températures élevées (de 3000 à 4000 degrés), de sorte que les mêmes résultats peuvent s'obtenir d'autre façon, car on a pu récemment atteindre ces hautes températures au moyen de réactions chimiques. C'est tout un nouveau domaine qui vient de s'ouvrir : la *thermo-industrie,* dont la métallurgie a déjà tiré tant d'avantages et peut en attendre d'autres. L'emploi du chalumeau à gaz tonnant pour le travail et la fusion du platine est déjà ancien (59) ; il en est de même de la combustion du charbon et d'autres éléments tels que le silicium, le soufre, le phosphore, etc., par de l'air ou de l'oxygène à haute température pour obtenir des températures plus élevées encore, comme dans le procédé des hauts-fourneaux ou dans l'ingénieux procédé de Bessemer ; mais ce qui est nouveau, c'est le perfectionnement de ces méthodes par Goldschmidt pour obtenir exempts de carbone des métaux tels que le chrome, le manganèse, le fer, le nickel et de très nombreux alliages (60). Le procédé repose sur la chaleur intense produite par la combustion de l'aluminium.

Je dois encore rappeler les intéressants résultats obtenus par Victor Meyer (61), d'une part, et par Crafts (62), d'autre part, par la méthode de détermination des densités de vapeur due

(56) *Le four électrique,* Paris, 1897 ; *Compt.-rend.,* CXV, 988 et 1031 ; CXVI, 218, 1429 ; CXVII, 425, 679 ; CXVIII, 320 et 501, etc.

(57) *Ann. Chem. u. Pharm.,* CXXIV, 20.

(58) Comp. aussi Schutzenberger, *Compt.-rend.,* CXIV, 1089.

(59) Hare, *Phil. Mag.,* 1847, p. 356 ; Deville et Debray, *Ann. de Chim. et Phys.,* (3), LVI, 385.

(60) *Ann. der Chem.,* CCCI, 19 ; *Zeitschr für Elektrochem.,* 1897-98, Heft,, 21.

(61) *Ber. chem. Ges.,* XIII, 1010.

(62) *Compt.-rend.,* XC, 183 , XCII, 39 ; *Ber. chem. Ges.,* XIII, 851.

au premier de ces deux savants (63). Sous ce rapport, il faut mentionner la preuve, que la molécule d'iode, I^2, à haute température, se scinde en deux atomes (64), et que le commencement d'une semblable dissociation est sensible chez le brome (65), que la molécule d'arsenic As^4 se décompose en deux, tandis que, même à de très hautes températures, l'iodure de potassium conserve la formule KI et que le chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 n'est pas davantage divisé, etc.

Si l'obtention de hautes températures a été utile à la science et à l'industrie, les efforts qui ont été faits pour atteindre des températures très basses sont aussi la source de grands progrès et ont conduit à des résultats aussi importants qu'inattendus. La découverte de la continuité des états d'agrégation et de la température critique est déjà lointaine ; nous en avons parlé plus haut (p. 310), ainsi que des résultats obtenus par Pictet, Cailletet et Wroblewsky dans la liquéfaction des gaz réputés permanents. Particulièrement intéressantes furent les recherches approfondies de Wroblewsky et Olszewsky, qui les premiers réussirent à préparer l'oxygène et l'azote liquides à l'état statique et ont décrit plus complètement qu'on ne l'avait fait beaucoup de leurs propriétés (66). C'est à eux que l'on doit cette mesure des températures par la tension des courants thermoélectriques aujourd'hui si employée (67). Dans les expériences récentes effectuées pour liquéfier l'air et les autres gaz, on a d'ailleurs abandonné la méthode de Pictet pour en prendre une qui rappelle davantage celle de Cailletet. Celle-ci a été modifiée de façon à devenir dynamique ou continue ; on utilise la détente et le travail intérieur, qui pour cela est nécessaire, des gaz fortement comprimés, afin de produire des abaissements de température. Ainsi dans ses expériences pour préparer l'air liquide, Dewar (68) a réalisé la liquéfaction par la

(63) *Ibid.*, XI, 1867 et 1946 ; XII, 609 et 681, etc.

(64) *Compt.-rend.*, XC, 183 ; XCII, 39.

(65) Langer et Victor Meyer, *Pyrochem. Untersuchungen* ; Braunschweig, 1885.

(66) *Wiedem. Ann.*, XX, 243 et 860 ; *Wiener Akad. Ber.*, (1885), XCI, 667 ; *Monatshefte*, IX, 1067 (1888).

(67) Comp. Holborne et Wien, *Wiedem. Ann.*, LIX, 220 ; Ladenburg et Krugel, *Ber. chem. Ges.*, XXXII, 1818.

(68) *Royal Institution*, 1878, 1883, 1884, 1885, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898 et 1899.

détente de l'air comprimé à 100 atmosphères et déjà refroidi par l'acide carbonique liquide, tandis que la nouvelle méthode technique consiste à produire le refroidissement par la détente seule, que l'on utilise d'une façon ingénieuse dans un appareil où le gaz refroidi marche en sens inverse du gaz comprimé. Linde (69) en Allemagne et Hampson (70) en Angleterre ont construit presque en même temps des appareils qui fournissent industriellement l'air liquide par cette méthode.

D'ailleurs l'air liquide n'a pas encore trouvé d'application sur une grande échelle. On en retire d'une façon économique l'oxygène à peu près pur pour l'utiliser dans la technique des explosifs ou pour la production des températures élevées, mais on ne peut rien dire de définitif. Les succès de l'air liquide au point de vue scientifique sont bien plus importants.

Disons d'abord que Dewar s'en est servi pour liquéfier l'hydrogène (71), solidifier l'air, l'oxygène et l'hydrogène (72), et arriver ainsi à tout ce qu'on peut espérer dans cette voie. Il avait cru aussi pouvoir liquéfier l'hélium (73), mais plus tard il a dû reconnaître qu'il avait fait erreur (74), et Olszewski a montré que même à—271° l'hélium est encore gazeux (75).

Un fait qui ne manque pas d'intérêt, c'est que l'ozone, qui avait été liquéfié en 1882 par Hautefeuille et Chappuis au moyen de l'éthylène liquide (76), a pu être obtenu presque pur grâce à l'air liquide, de telle sorte que Troost a pu déterminer son point d'ébullition (77) et Ladenburg sa densité (78). Cette dernière est d'importance, car le poids moléculaire O^3 qu'on en déduit est un argument des plus frappants en faveur de toute la théorie moléculaire ; jusqu'ici ce poids moléculaire n'avait

(69) *Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure,* XXXIX, 1157 (1895)

(70) *Brevet anglais,* avril 1896.

(71) Olszewski est d'ailleurs le premier qui ait obtenu l'hydrogène liquide, *Compt.-rend.,* CI, 238.

(72) *Brit. Assoc.,* 1899.

(73) *Phil. Mag.,* XLV, 513.

(74) *Ann. de Chim. et Phys.* (7), XXIII, 423 (1901).

(75) *Bull. Acad. des Sc. Cracovie,* p. 461 (1905)

(76) *Compt.-rend.,* XCIV, 1249.

(77) *Ibid.,* CXXVI, 1751.

(78) *Ber. chem. Ges.,* XXXI, 2508, 2830 ; XXXII, 221.

été déterminé que par les expériences de Soret (79), mais ne pouvait être considéré comme définitivement fixé. La nouvelle méthode de préparation de l'ozone pur, par Goldstein (80), repose aussi sur l'emploi de l'air liquide.

Les services rendus par ce précieux auxilliaire pour la découverte de nouveaux éléments sont aussi remarquables.

Lorsque Lord Rayleigh compara le poids spécifique de l'azote atmosphérique et celui de l'azote obtenu de l'ammoniaque ou d'autres composés azotés, il trouva une différence (dans la troisième décimale) qu'il lui était impossible d'attribuer à une erreur d'expérience (81). Il résolut alors de faire une recherche approfondie pour déterminer la substance qui se trouve mélangée à l'azote de l'atmosphère ; cette recherche, qu'il exécuta en collaboration avec Ramsay, le conduisit à la découverte de l'argon, élément qui, à ce qu'il semble, est incapable de former des combinaisons (82). Le poids moléculaire, calculé d'après la densité, serait 39,91 (83), et puisque la méthode de Kundt (voir p. 289) montre ce gaz comme monoatomique, le poids atomique aurait la même valeur. Cela rend très difficile à résoudre la question de la place de cet élément dans le système périodique, car il faudrait le mettre à côté du potassium et après ce métal.

Ramsay envisagea le problème à un point de vue très général. Il lui parut vraisemblable que l'argon est un membre de tout un groupe, dont il espérait trouver encore d'autres membres associés avec l'azote. Il fut amené à étudier le gaz qui se dégage de la clévéite par action de l'acide sulfurique aidé de la chaleur, gaz que Hillbrandt avait pris pour de l'azote (84), ce qui le conduisit à la découverte de l'hélium dont la raie spectrale la plus brillante (D_3 D_1 et D_2, sont les raies du sodium) avait été trouvée depuis longtemps par Lockyer dans le spec-

(79) *Ann. de Chim. et Phys.*, (4), VII, 113 ; XIII, 257

(80) *Ber. chem. Ges.*, XXXVI, 3042 (1903).

(81) *Nature*, LX, 512 (1892).

(82) Rayleigh et Ramsay, *Proceed. Roy. Soc.*, LVII, 265 ; *Zeitschr. fur phys. Chem.*, XVI, 344 ; *Trans Roy. Soc.*, CLXXXVI, 187 (1895) ; Berthelot, *Compt.-rend.*, CXX, 581, et CXXIX, 71.

(83) *Ber. chem. Ges.*, XXXI, 3121.

(84) *Bull. U. S. Geological Survey*, LXXVIII, 43.

tre de la chromosphère du soleil (85). L'hélium, dont le poids atomique 4 a été déduit de la densité et de la vitesse du son dans ce gaz, était sous tous les rapports un analogue de l'argon, et dès lors il devint évident pour Ramsay qu'il devait exister encore un élément dont le poids atomique serait voisin de 20 et qui devait trouver place devant le sodium, de même que l'hélium est avant le lithium et l'argon avant le potassium, bien que le poids atomique de l'argon ait été trouvé plus grand que celui du potassium (86), pareillement à ce qu'on croyait pour le tellure, dont le poids atomique, d'après les déterminations antérieures (87), paraissait plus grand que celui de l'iode (88).

Ramsay décrit maintenant le développement ultérieur de ses travaux comme si sa recherche, qu'il avait dirigée d'une façon systématique et poursuivie avec une énergie extrême, était restée sans succès et que le hasard seul l'ait conduit à de nouvelles découvertes (89). En réalité il n'en est pas ainsi, car l'étude du résidu de l'évaporation de l'air liquide n'était peut-être, sans qu'il en eût conscience, qu'un anneau de la longue chaîne de ses pensées. Ainsi fut découvert le krypton, dont le poids moléculaire trouvé d'abord égal à 45, fut plus tard fixé à 82 (90). Pour le krypton aussi le rapport des chaleurs spécifiques a été trouvé égal à 1,66, et nous avons donc un élément monoatomique dont la position dans le système périodique est encore indéterminée.

En outre, par fractionnement systématique de l'argon qui avait été condensé par l'air liquide (91), Ramsay a trouvé deux nouveaux éléments : le néon dont le poids atomique est 19,9, qui se place évidemment entre l'hélium et l'argon, devant le sodium, et le xénon, dont la densité, qu'on avait crue égale à 65 (91), a plus tard été fixée à 128 (90). Ce qu'on avait appelé

(85) *Nature*, LIII, 319.
(86) *Ber. chem. Ges.*, XXXI, 3111.
(87) BRAUNER, *Journ. chem. Soc.*, 1895, I, 549 ; KOETHNER, *Ann. Chem.*, CCCXIX, 1.
(88) Voir. p. 302
(89) *Ber. chem. Ges.*, XXXI, 3116.
(90) *Zeitschr. für phys. Chem.*, XXXVIII, 683. Les données contraires de LADENBURG (*Berl. Akad. Ber.*, 1900) ont besoin d'explication.
(91) *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, XXXI, 3120.

le métargon s'est trouvé à un examen plus approfondi n'être que de l'oxyde de carbone.

Bien que tous les doutes sur l'individualité et la nature élémentaire de ces gaz ne soient pas encore levés (92), ces recherches sont incontestablement de celles qui, exécutées pendant ces vingt dernières années, ont eu le plus grand succès. L'air liquide n'y a pas seulement joué le rôle de matière première, mais Ramsay a su d'une façon ingénieuse l'utiliser, ou plutôt l'oxygène liquide qu'il en a retiré, pour séparer les nouveaux éléments.

La question de la place de ces « éléments » dans la série périodique a été discutée à diverses reprises, mais n'est pas jusqu'à présent définitivement résolue. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'ils doivent être rangés avec la valence zéro avant le groupe des métaux alcalins. Malgré cela, on peut dire aujourd'hui que, bien que par la découverte de ces faits, nos vues au sujet de la relation entre les propriétés et les poids atomiques des éléments doivent se trouver modifiées, la loi périodique s'est montrée un excellent guide dans ce domaine assez obscur.

Ces découvertes si inespérées n'exerceront cependant pas une bien grande influence sur l'ensemble de la chimie, car tous ces éléments nouveaux paraissent se comporter comme l'argon et ne former que peu ou point de combinaisons. On peut donc dire que ces recherches si intéressantes ne seront pas d'une haute importance par leurs conséquences, et sous ce rapport elles le cèdent à d'autres travaux qui n'ont pas excité autant l'intérêt général.

Je dois d'abord vous rappeler l'isolement du fluor par Moissan, en 1886 (93), puis la découverte du nickel-carbonyle et d'autres composés analogues par Mond (94), mais il me faut examiner de plus près l'exploration du domaine de la chimie de l'azote, qui a été poursuivie avec tant de succès pendant ces quelques dernières dizaines d'années.

Il y a la découverte de l'hydroxylamine par Lossen, qui toutefois remonte à une époque plus éloignée, à 1865 (95), mais

(92) Comp. Brauner, *ibid.*, XXXII, 78.

(93) *Compt.-rend.*, CIII, 202 et 256.

(94) *Chem. Soc.*, 1890, I, 749.

(95) *Zeitschr. f. Chem.*, I, 551 ; *Ann. d. Chem., Suppl.*, VI, 220 ; CLX, 242 ; CLXI, 347, etc.

dont l'importance n'a été reconnue que peu à peu, grâce surtout aux travaux de V. Meyer sur les oximes (96) et à l'étude de la stéréo-isomérie (97) de cette classe de corps.

Il faut citer aussi la préparation par E. Fischer de la phénylhydrazine (98), qui lui fut d'une si grande utilité pour l'étude du groupe des sucres (99). A cela se rattachent les beaux travaux de Curtius, qui fit en 1889 la découverte de l'hydrazine (100), et en 1890 celle de l'acide azothydrique (101), déjà mis à profit dans beaucoup de travaux remarquables ; ajoutons la découverte par Pechmann (101 *a*) du diazométhane CH^2N^2, corps intéressant par sa composition. Il convient de mentionner aussi les recherches de Thiele (102), qui donna entre autres une méthode commode et pratique de préparation de l'hydrazine, et celles de Raschig (103), qui expliqua les acides sulfoazotiques et trouva en outre la méthode de préparation de l'hydroxylamine qu'on emploie aujourd'hui.

Il ne me semble pas que ce soit le lieu de développer davantage ce sujet, puisqu'il ne s'agit que d'un aperçu historique dans lequel ne doivent entrer au premier plan que les questions qui sont d'une importance générale.

Par contre je mentionnerai une découverte de Hellriegel (104) qui fit époque en chimie et en agriculture. Il montra que les légumineuses, et en particulier les lupins, ont la propriété d'assimiler l'azote de l'air sous l'influence d'organismes inférieurs. Il faut d'ailleurs rappeler que Berthelot avait déjà au-

(96) MEYER et JANNY, *Ber. d. deutsch. chem. Ges*, XV, 1324 ; JANNY, *ibid.*, XV, 2778 ; PETRACZEK, *ibid*, XVI, 170, 823, etc.

(97) H. GOLDSCHMIDT, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVI, 2176 ; AUWERS et MEYER, *ibid.*, XXI, 784, 3150 , XXII, 537, etc.

(98) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, VIII, 589 , comp. aussi STRECKER et ROEMER, *ibid.*, IV, 784, et *Zeitschr f. Chem.*, 1871, VII, 481

(99) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVII, 579.

(100) CURTIUS et JAY, *Journ. prakt. Chem.*, XXXIX, 27.

(101) CURTIUS, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIII, 3023

(101a) *Ibid.*, XXVII, 1880 ; XXVIII, 855 et 1682.

(102) *Ann. d. Chem.*, CCLXX, 1 ; CCLXXIII, 133 ; *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, XXVI, 2598 et 2645, etc.

(103) *Ann. d. Chem.*, CCXLI, 161.

(104) HELLRIEGEL et WILFAHRT, *Biederm. Centr.*, XVIII, 179.

paravant affirmé l'assimilation de l'azote libre (105). A cela se rattachent les tentatives, si importantes au point de vue technique, de transformation directe de l'azote de l'air en ammoniaque ou en acide nitrique. Ces deux problèmes paraissent aujourd'hui bien près de recevoir leur solution ; le premier par les expériences de Caro et Franck (106), qui se relient aux travaux plus anciens de Marguerite et Sourdeval (107). La méthode réside dans la fixation de l'azote libre par les carbures métalliques ; avec le carbure de calcium, on produit le cyanamide de calcium, qui est une matière fertilisante. La solution du second problème est basée sur la méthode de combinaison directe de l'oxygène et de l'azote avec formation d'acide azotique trouvée par Cavendish (voir p. 23). Les difficultés de rendre le procédé pratique paraissent avoir été surmontées par Birkeland et Eyde (108).

Faisons mention ici de la preuve fournie par Büchner que la fermentation peut se faire sans organismes vivants, par le suc (zymase) exprimé de la levure de bière (109). Cette indication, qu'il n'avait d'abord donnée que pour la fermentation alcoolique, il l'a étendue récemment aux fermentations lactique et acétique, en employant des ferments exempts d'organismes vivants (110).

Une étude de van't Hoff, où cet auteur développe l'idée de la température de transformation et en fait ressortir l'importance, mérite un examen sérieux (111). Van't Hoff y est amené par la comparaison entre les réactions chimiques et les changements d'état d'agrégation, mais on peut arriver aux mêmes conceptions par la théorie des phases (systèmes condensés).

Déjà depuis Sainte-Claire-Deville, les phénomènes de dissociation étaient envisagés et traités comme analogues à la vaporisation. Maintenant van't Hoff montre qu'il existe aussi des

(105) *Compt.-rend.*, CVI, 569.

(106) *Zeitschr. f. angew. Chem.*, XIX, 835 (1906) ; *Zeitschr. f. Elektrochemie*, XII, 434.

(107) Brevet n° 1170, 11 mai 1860.

(108) *Zeitschr. f. Elektrochemie*, XII, 532.

(109) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXX, 117, 1110, 2668, etc.

(110) *Ann. Chem.*, CCCXLIX, 125 et 140.

(111) VAN'T HOFF et DEVENTER, *Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas*, V, 255 ; *Zeitschr. f physik. Chem.*, I, 163.

réactions qui sont comparables au phénomène de la fusion et chez lesquelles une température fixe forme la séparation de deux états chimiques différents. Ce point fixe de température est appelé *température de transformation,* et van't Hoff prouve d'abord l'exactitude de sa conception par la formation de sels doubles (astrakanite), par la production de modifications allotropiques (soufre) et par la division des corps racémiques (tartrate double de sodium et d'ammonium).

Plus tard il a traité ce sujet d'une façon plus complète dans une importante monographie (112) : « *Ueber die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen* », où il a développé la théorie de la question et exposé la détermination expérimentale de la température de transformation.

Ces études ont trouvé d'importantes applications pour l'explication des dépôts océaniques (113) et de la méthode de division des combinaisons racémiques due à Pasteur.

Ceci nous conduit directement au domaine de la Stéréochimie, dont nous avons déjà indiqué l'origine, dans la 13e leçon (voir p. 255), mais qui a pris dans ces dernières années une telle importance que je me vois forcé d'y revenir.

On avait d'abord fait remarquer que parmi les combinaisons qui ont un carbone asymétrique il en est qui ne possèdent pas l'activité optique. Mais on put montrer que de tels faits ne sont que des exceptions *apparentes*, car il fut prouvé que dans la plupart des cas de telles combinaisons sont « racémiques », c'est-à-dire peuvent, comme l'acide racémique, être séparées en leurs composants énantiomorphes, ou bien que ce sont des mélanges de deux formes dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir, ou encore que ce sont des combinaisons du genre de l'acide mésotartrique, ayant une formule de structure symétrique.

La théorie du carbone asymétrique ne fut d'abord vérifiée que dans des cas isolés, entre autres par la division d'un certain nombre d'alcools au moyen de ferments, réalisée par Le Bel (114), et par la division de la conicine synthétique (115),

(112) *Leipzig*, 1897.

(113) *Berl. Akad. Ber.*, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902 à 1906.

(114) *Compt.-rend.*, LXXXVII, 213 ; LXXXIX, 312 ; *Bull. soc. chim.*, (3), VII, 551 ; *Compt.-rend.*, XCII, 532.

(115) Ladenburg, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XIX, 2578 ; *Ann. d. Chem.*, CCXLVII, 83.

qui a une certaine importance, car c'est la première base optiquement active que l'on a préparée par synthèse. La théorie se trouva soumise à une vérification systématique par les célèbres synthèses de E. Fischer dans le groupe des sucres (116).

Que la théorie ait pu subir cet *experimentum crucis* d'une façon victorieuse, que le génie pénétrant de Fischer ait pu établir la configuration des diverses hexoses (117) sans se heurter à aucune contradiction, c'est ce qui est surprenant, surtout si l'on considère les récentes expériences de Walden (118), d'après lesquelles il est facile de passer d'un corps actif à son antipode par des réactions chimiques simples et à la température ordinaire.

Van't Hoff avait déjà indiqué l'application de la théorie du carbone asymétrique dans les molécules contenant des doubles liaisons du carbone, mais ce sujet fut développé avec plus d'ampleur par Wilslicenus (119), qui par ses recherches antérieures très étendues sur l'acide lactique avait donné une vive impulsion aux considérations stéréochimiques (120).

En tout cas ses travaux et ceux de ses élèves (121) ont apporté des contributions précieuses pour l'explication de ces isoméries remarquables, qui depuis la découverte de l'acide fumarique (122) et de l'acide maléique (123) avaient été sans résultat l'objet des efforts de beaucoup de chimistes et de Kékulé lui-même (124). Toutefois il reste encore dans ce domaine des contradictions inexpliquées, comme l'ont montré princi-

(116) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIII, 2114 et XXVII, 3189

(117) *Ibid.*, XXIV, 1836 et 2683.

(118) *Ibid.*, XXVIII, 2766 ; XXIX, 133 , XXX, 2795 et 3164.

(119) *Ueber die ræumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesættigten Verbindungen*, Leipzig, 1887.

(120) *Ann. d. Chem.*, CXXV, CXXVIII, CXXXIII, CXLVI, CLXVI, et particulièrement CLXVII, 345.

(121) *Ibid.*, CCXLVI, 53 ; CCXLVIII, 1 et 281 ; CCL, 224 ; CCLXXII, 1 ; CCLXXIV, 99.

(122) Pfaff, in *Jahresbericht de Berzélius*, 1828, p. 216.

(123) Pelouze, *Ann. de Chim. et Phys.*, LVI, 72 ; *Ann. d. Chem.*, XI, 263.

(124) *Ann. d. Chem., Suppl.*, II, 111 ; *Zeitschr. f. Chem.*, (2), III, 654.

palement Michael (125) et Anschütz (126). D'autre part, il faut avouer que la théorie de van't Hoff fournit une explication très lucide des produits formés par l'oxydation de l'acide fumarique et de l'acide maléique (127).

Importantes et intéressantes sont aussi les applications de la théorie du carbone asymétrique aux configurations cycliques, dont les bases ont été aussi posées par van't Hoff (128), mais dont le sens n'a été complètement reconnu qu'après que Baeyer eût publié ses recherches étendues sur les corps hydroaromatiques, et particulièrement sur les acides hydrophtaliques (129).

Bien que son but fût de découvrir les faiblesses de la théorie et de modifier celle-ci, ses travaux ont largement contribué à l'affermir. D'ailleurs c'est à lui que revient le mérite d'avoir établi la théorie dite des tensions (Spannungstheorie) (130), qui s'est déjà montrée utile dans beaucoup de cas.

D'une façon générale, on peut affirmer que les succès grandioses qu'a accélérés la théorie du carbone asymétrique ont incité à introduire de plus en plus les considérations stéréochimiques. De cette idée dérivent de nombreux travaux qui s'occupent de l'arrêt de certaines réactions et cherchent à l'expliquer par des raisons d'ordre stérique (131), et parmi lesquels les plus connus sont les recherches de V. Meyer (132) sur la formation des éthers. A cela se rattache de plus la théorie de l'azote asymétrique, dont les bases furent posées par les tra-

(125) *Journ. prakt. Chem.*, XXXVIII, XLIII, XLVI, LII, etc.

(126) *Ann. d. Chem.*, CCLIV, 168.

(127) Kekulé et Anschutz, *Ber. d. deutsch chem. Ges.*, XIII, 2105 et XIV, 713.

(128) *La chimie dans l'espace.*

(129) *Ann. d. Chem.*, CCXLV, 103 ; CCLI, 257 ; CCLVI, 1 ; CCLVIII, 1 et 145 ; CCLXVI, 169 ; CCLXIX, 245 ; CCLXXVI, 255.

(130) *Ber. d. deutsch. chem. Ges*, XVIII, 2278.

(131) Hofmann, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVII, 1915, et XVIII, 1825 ; Jacobsen, *ibid.*, XXII, 1219, XXV, 992 ; XXVI, 681 et 699, etc. : Pinner, *ibid.*, XXIII, 2917 ; Kuster et Stahlberg, *Ann. d. Chem.*, CCLXXVIII, 207.

(132) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVII, 510, 1580, 3140 ; XXVIII, Ref., 301 et 916 ; XXIX, 830, etc.

vaux de Hantzsch et Werner (133), qui parvinrent à expliquer les isoméries déjà connues des oximes. Plus tard Hantzsch a étendu ces conceptions et les a utilisées pour l'explication des hydrazones (134) et des combinaisons diazoïques (135) isomères. Toutefois ces recherches n'ont démontré que l'isomérie géométrique chez les combinaisons du carbone et de l'azote. Que l'azote asymétrique puisse aussi engendrer ou influencer l'activité optique, c'est ce que Le Bel (136) et Ladenburg (137) ont cherché à prouver. Les recherches de ces deux chimistes ont été l'objet de certaines attaques, mais l'exactitude de leurs résultats a été établie (139). Plus tard Pope a aussi préparé des combinaisons optiquement actives du soufre (140) et de l'étain (141).

On a beaucoup discuté sur le sens du racémisme dont l'intelligence n'est devenue possible que par l'introduction de la température de transformation (voir plus haut) et par la connaissance de l'analogie qui existe entre les corps racémiques et les sels doubles. Toujours est-il que la plus importante méthode de divisions des corps racémiques, celle au moyen des substances optiquement actives, est demeurée une énigme aussi

(133) *Ibid.*, XXIII, 11 ; WERNER, *Ræumliche Anordnung in Stickstoffhaltigen Molekülen*, 1890 ; comp. de plus les travaux publiés antérieurement par WILLGERADT, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVII, 49 ; BRUSH et MARSH, *Journ. chem. soc. Trans.*, 1889, p. 656, et particulièrement VAN'T HOFF, *Ansichten über organische Chemie*, Braunschweig, 1878.

(134) FEHRLIN et KRAUSE, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIII, 1574 et 3617 ; HANTZSCH et KRAFT, *ibid.*, XXIV, 3511 ; MARCKWALD, *ibid.*, XXV, 3100.

(135) *Ibid.*, XXVII, 1702, 1726, 1857, 2099, 2527, 2968 ; XXVIII, 741, 1124, 1734, etc

(136) *Compt.-rend* , CXII, 724.

(137) *Berl Akad. Ber.*, 1892, p. 1067 ; *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVI, 854 ; XXVII, 853 et 859.

(138) MARCKWALD et DROSTE HUELSHOFF, *ibid.*, XXXII, 560 , WOLFFENSTEIN, *ibid.*, XXIX, 1596.

(139) LE BEL, *Compt -rend.*, 1899, p. 548 ; LADENBURG, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIX, 2706, et XXXIV, 3416 ; comp. WEDEKIND, *ibid.*, XXXII, 511 et 722 , POPE et PEACHEY, *Compt.-rend.*, LXXIX, 167.

(140) *Trans. chem. Soc.*, 1900, p. 1072.

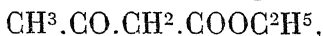
(141) *Proc. chem Soc.*, 1900, p. 42.

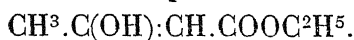
longtemps qu'on a nié l'existence de la racémie partielle (142). Mais après que Ladenburg eût montré que les corps partiellement racémiques existent en réalité (143) et après qu'on eût démontré que ces corps possèdent une température de transformation (144), toute difficulté fut supprimée.

De même, la question souvent débattue de savoir comment distinguer un vrai racémique (combinaison chimique) du mélange de ses composants actifs, peut être maintenant considérée comme résolue (145).

Il est indubitable que l'établissement et l'application de la stéréochimie, désignation qui provient de V. Meyer (146), est ce qui a été fait de plus important en chimie organique pendant ces vingt dernières années. Toutefois nous avons encore à signaler d'autres recherches importantes dans le même domaine.

L'introduction de l'idée de *tautomérie* ou *desmotropie* est d'une portée générale. Elle fut établie en 1885 par van Laar (147) sur la base de quelques observations et remarques de Zincke (148). On nomme *tautomérie*, d'après van Laar, une combinaison qui par l'ensemble de ses transformations pourrait avoir deux ou plusieurs formules de structure. Un exemple bien connu nous est fourni par l'éther acétoacétique, qui réagit tantôt suivant la formule cétonique :

$$CH^3.CO.CH^2.COOC^2H^5,$$

tantôt suivant la formule énolique :

$$CH^3.C(OH){:}CH.COOC^2H^5.$$

De tels corps sont connus en grand nombre et nous pos-

(142) E. FISCHER, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVII, 3226 ; LANDOLT, *Drehvermœgen*, 2 Aufl., p. 85.

(143) LADENBURG et HERTZ, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXXI, 937 ; LADENBURG et DOCTOR, *ibid.*, XXXI, 1969.

(144) LADENBURG et DOCTOR, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, XXXII, 50.

(145) ROOZEBOOM, *ibid.*, XXXII, 537 ; LADENBURG, *ibid.*, XXXII, 864 ; POPE, *Trans. chem. Soc.*, 1890, p. 1111.

(146) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIII, 568.

(147) *Ibid.*, XVIII, 648, et XIX, 730 ; comp. aussi BOUTTLEROF, *Ann. Chem.*, CLXXXIX, 76.

(148) *Ber d. deutsch. chem. Ges.*, XVII, 3030.

sédons sur ce sujet de nombreuses recherches, dont les plus connues sont celles de W. Wislicenus (149), Claisen (150) et Knorr (151). Un corps desmotrope doit-il être considéré comme un mélange de deux (ou plusieurs) substances (van Laar) ou bien les formes passent-elles de l'une à l'autre (par oscillations (Kékulé) ou par des liaisons coulantes (Knorr) (152), ou enfin, suivant les conditions, est-ce l'une ou l'autre forme qui est stable ? là-dessus les opinions sont encore très divergentes.

L'étude des sucres presque terminée systématiquement et théoriquement, a déjà été signalée (p. 343). Le groupe de l'acide urique, qui a résisté si longtemps à l'explication et à la synthèse, est aujourd'hui, grâce surtout aux recherches synthétiques de E. Fischer (153), à peu près complètement éclairci (154).

Nous avons déjà parlé des corps hydroaromatiques (p. 344), mais sans citer les terpènes. Ces derniers formaient autrefois la partie la plus confuse de la chimie organique ; mais aujourd'hui leur systématique a été fixée par les travaux étendus et soignés de Wallach (155). L'explication de la constitution de ces composés paraît être définitive, grâce aux travaux de Wallach (156), de Baeyer (157), de Wagner (158), de Tiemann et Semmler (159) Récemment quelques synthèses de tels com-

(149) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CCXCI, 147.
(150) *Ann. d. Chem.*, CCXCI, 25.
(151) *Ann. d. Chem.*, CCXCIII, 70.
(152) *Ibid.*, CCLXXIX, 188.
(153) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXX, 549, 559, 1839, 1846, 2220, 2226, 2400, 3009 ; XXXI, 104, 431, 542, 2550, 2619, 2622 ; XXXII, 435.
(154) Voir en outre Grimaux, *Ann. Chim. Phys.*, (5), XI, 356, et XVII, 276 ; Horbaczewsky, *Monatshefte d. Chem.*, 1882, p. 796 ; 1885, p. 356 ; 1887, p. 201 ; Behrend et Roosen, *Ann. d. Chem.*, CCLI, 235 ; W. Traube, *Ber.*, XXXIII, 1371 et 3035.
(155) *Ann. d. Chem.*, CCXXV à CCCXX (52 mém.).
(156) *Ibid.*, CCCXX à CCCXLVII, 30 mém.
(157) *Ibid.*, CCLXXVIII, 88 ; *Ber. chem. Ges.*, XXV, 2122 ; *ibid.*, XXVI, 232.
(158) *Ber. chem. Ges.*, XXVII, 1652.
(159) *Ibid.*, XXVIII, 1773.

posés ont été effectuées, notamment par Perkin junior (160), Semmler (161) et Wallach (162). La synthèse du camphre a été réalisée par les recherches de Haller (163) et celles de Komppa (164), après que Bredt eût élucidé la constitution de ce corps (165).

Une découverte importante est celle des combinaisons iodées iodosées et iodoniques, que nous devons à Willgerodt (166) et V. Meyer (167) ; ces composés nous fournirent des notions nouvelles sur la nature et les propriétés de l'iode. La découverte de l'antipyrine par Knorr (168) rendit de grands services à la médecine et révéla en même temps le groupe des pyrazols (169). Le pyramidon, qui est une diméthylamidoantipyrine (170) joue aussi un grand rôle comme médicament.

D'une grande importance industrielle est la fabrication des couleurs azoïques dites substantives (171) ; plus grande encore est l'importance de la soude à l'ammoniaque et celle de l'indigo synthétique, obtenu par une méthode donnée par Heumann (172). C'est peut-être là un des exemples les plus frappants des avantages que l'union étroite de l'industrie et de la science est capable de nous fournir. L'historique détaillé de la synthèse de l'indigo, qui nous a été donné par Brunck (173), est rempli de renseignements instructifs et intéressants. La

(160) *Trans. chem. Soc.*, LXXXVII, I, 639 (1905), et LXXXIX, 839 (1906).

(161) *Ber. chem. Ges.*, XXXIX, 2582.

(162) *Ibid.*, XXXIX, 2504.

(163) *Ibid.*, XXXVI, 4332.

(164) *Ibid.*, XXVI, 3047.

(165) *Compt.-rend.*, CXXII, 146 ; CXXX, 276 ; Bredt et Rosenberg, *Ann. Chem.*, CCLXXXIX, 1.

(166) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 154 ; *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXV, 3495, et XXVI, 1802.

(167) *Ber. d. chem. Ges.*, XXV, 2632 ; XXVI, 1354 ; XXVII, 1592 ; et XXVII, Ref. 80.

(168) *Ibid.*, XVII, *Pat.*, p. 148 et 149 ; p. 2032, etc.

(169) *Ann. Chem.*, CCLXXXIX, 188 ; CCXCIII, 1.

(170) *D. R. P.*, 71261.

(171) *D. R. P.*, 32958 (1884).

(172) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXIII, 3043, 3431.

(173) *Ibid.*, XXXIII.

production synthétique de l'indigo a hâté l'introduction d'une nouvelle méthode de préparation de l'acide sulfurique (174), qui est peut-être sur le point de supplanter l'ancienne. Pour la production de l'acide anthranilique nécessaire à la synthèse de l'indigo, de même que pour l'union de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène, on utilise les actions catalytiques ; c'est ce qui a contribué à ramener l'attention des chimistes sur ces phénomènes de contact (175), déjà étudiés à plusieurs reprises (voir p. 196 et p. 370).

De grands progrès ont aussi été réalisés dans la production des parfums artificiels. La vanilline, déjà depuis longtemps, a été obtenue artificiellement ; a sa préparation se rattache celle du pipéronal (176) (héliotropine) ; mais la plus remarquable de ces synthèses est celle de l'ionone, par Triemann et Krüger (177).

Je ne puis terminer cette relation sur les dernières phases du développement de notre science pendant le siècle dernier sans mentionner les travaux précieux, quoique non encore terminés, qui ont été entrepris sous l'inspiration de Friedel dans le but d'établir une nouvelle nomenclature en chimie organique (178). Bien que le système n'ait pu encore être étendu aux formes cycliques, il renferme néanmoins dans les principes déjà adoptés beaucoup de bon et d'utile.

(174) *Ibid.*, XXXIV, 4069.
(175) Ostwald, *Elektrochem. Zeitschr.*, VII, 995.
(176) *Ann. d. Chem.*, CLII, 25.
(177) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVI, 2675 ; XXVIII, 1754.
(178) Voir le rapp de Tiemann, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVI, 1595.

DIX-SEPTIEME LEÇON

Etude du radium. — Nouvelle conception de la valence. — Calcul des équilibres chimiques d'après les mesures thermochimiques. — Solutions solides. — Allotropie. — Méthodes de division des combinaisons racémiques. — Azote asymétrique. — Méthodes synthétiques et synthèses. — Sous-oxydes et peroxydes. — Etude des albuminoïdes. — Catalyse. — Chimie des colloïdes.

Je vais essayer aujourd'hui de vous faire connaître les progrès les plus remarquables de la chimie depuis le commencement de ce siècle, sans toutefois prétendre être complet.

Il est incontestable que l'étude du radium n'est pas seulement ce que ces dernières années nous ont donné de plus important, mais c'est encore ce qui a eu le plus de retentissement et a intéressé les cercles les plus étendus ; si l'on en croit certains chercheurs, cette étude serait appelée à ébranler les fondements de la chimie.

Déjà la découverte du radium est des plus intéressantes.

Stimulé par la découverte des rayons Rœntgen et leurs propriétés surprenantes, Becquerel (1) trouva que les sels d'uranium exercent une action sur la plaque photographique protégée contre la lumière, et, comme des recherches ultérieures l'ont montré, cette action est tout à fait indépendante du rayonnement auquel auraient été soumis antérieurement les composés de l'uranium, contrairement à ce qu'on avait d'abord supposé. Elle se montra absolument constante ; même quand les sels avaient été conservés dans l'obscurité pendant plusieurs années. De

(1) *Compt.-rend.*, (1896), CXXII, 420, 501, 559, 609, 762, 1086.

plus, il se trouva que ces rayons uraniques ou ces rayons Becquerel, comme on les appelle, ont la propriété de rendre l'air conducteur de l'électricité, c'est-à-dire de l'ioniser, de sorte que l'on put baser là-dessus une méthode pour la mesure de l'intensité de ces rayons (2).

Au moyen d'un appareil approprié à cette mesure, Mme Curie étudia les corps les plus variés au point de vue de leur *radio-activité* (3) ; c'est ainsi qu'elle a nommé cette propriété des rayons uraniques. Elle observa qu'outre l'uranium et presque tous ses composés, les corps contenant du thorium sont aussi radio-actifs (4). Elle trouva de plus que la pechblende *est environ quatre fois plus active que l'uranium métallique,* d'où elle conclut que la cause de cette activité devait être la présence d'un corps inconnu (5), qu'elle résolut d'isoler ; elle y réussit enfin par le traitement de plusieurs tonnes de pechblende et avec la collaboration de P. Curie et Bémont (6). Elle nomma *radium* la substance en question, qu'elle considérait comme un élément. Auparavant elle avait déjà, en collaboration avec P. Curie, isolé le *polonium,* qui, de même que l'*actinium,* isolé de la pechblende par Debierne (8), possède aussi des propriétés radio-actives (9).

Ce qui milite en faveur de la nature élémentaire du radium, c'est la grande ressemblance de ses composés halogénés et de son sulfate avec les composés correspondants du baryum, ainsi que l'invariabilité de sa réaction spectrale. Sous cette hypothèse, Mme Curie trouva pour son poids atomique 225, au moyen du bromure, dont la molécule fut supposée analogue à celle de $BaBr^2$ (10). L'élément hypothétique ne put être isolé lui-même en raison de la trop petite quantité de matière.

(2) J. Curie, *Thèse de docteur,* 1880.

(3) P. Curie et Mme Curie, *Compt.-rend.,* 1898.

(4) Mme Curie, *ibid.,* avril 1898.

(5) La même, *Recherches sur les substances radio-actives.*

(6) P. Curie, Mme Curie et Bémont, *Compt.-rend.,* décembre 1898.

(7) *Compt.-rend.,* juillet 1898.

(8) *Ibid.,* octobre 1899 et avril 1900

(9) Le *radiotellure* isolé par Marckwald du bismuth extrait de la pechblende (*Ber d. deutsch. chem Ges.,* XXXV, 2285 et 4239 ; XXXVI, 2662) paraît être identique au polonium.

(10) Mme Curie, *Compt.-rend.,* novembre 1899, août 1900, et juillet 1902 ; voir *Recherches,* 33.

Une des propriétés les plus curieuses et les plus riches en conséquences des sels de radium, c'est un dégagement constant et spontané de chaleur, qui fut mesuré pour la première fois par Rutherford et Mac Clung (11). Des mesures ultérieures de Curie et Laborde (12) ont indiqué que 1 gr. de radium dégage par heure environ 100 calories-gramme, ce qui montre que le radium est le siège d'une colossale énergie. Très remarquable aussi est ce fait, que le radium émet des rayons d'espèces très diverses, qu'on a distingués en rayons α, β et γ (13) ; les deux premières sortes ont été découvertes par Rutherford (14), et les rayons γ, par Villard (13). Ls rayons α, qui possèdent la plus grande partie de l'énergie rayonnée, se comportent comme les rayons canaux, c'est-à-dire comme des particules électrisées positivement, sont déviés par les aimants, ionisent l'air, ne possèdent qu'un faible pouvoir pénétrant, etc. ; les rayons β, qui se comportent comme des rayons cathodiques, c'est-à-dire comme des particules électrisées négativement, sont déviés par les aimants dans une direction opposée, possèdent un grand pouvoir pénétrant, exercent une action photographique intense, etc. ; tandis que les rayons γ se comportent comme les rayons Rœntgen et ne sont presque pas déviés par un aimant.

Une époque nouvelle dans l'étude du radium est celle de la découverte des émanations qu'émettent les corps radio-actifs. L'émanation explique les phénomènes, observés d'abord par M. et Mme Curie, dits de radio-activité induite (16). Cette radio-activité fut interprétée par Rutherford comme produite par une émanation (17). Giesel reconnut celle-ci comme un

(11) *Trans. Roy. Soc.*, CXCVI, 55 (1901).
(12) *Compt-rend.*, CXXXVI, 673 (1903).
(13) *Phil. Mag.*, XLVII, 109 (1899).
(14) *Compt.-rend.*, CXXX, 1010 (1900).
(15) Récemment on a trouvé en outre des rayons δ (voir J. J. Thomson, *Proc. Cambridge Soc.*, XIII, I, 49 ; Rutherford, *Phil. Mag.*, (6), X, 193 ; Slater, *ibid.*, (6), X, 460) qui se comportent comme des rayons cathodiques lents.
(16) P. Curie et Mme Curie, *Compt.-rend.*, CXXIX, 714 (1899).
(17) *Phil. Mag.*, (5), XLIX, 1 et 161 (1900).

gaz (18), et cela fut confirmé par les recherches de Rutherford et Soddy (19), qui condensèrent l'émanation dans l'air liquide, et par Ramsay et Soddy, qui démontrèrent qu'elle obéit aux lois des gaz (20). Ces derniers savants ont aussi montré que l'émanation disparaît après quelque temps et qu'alors apparaît le spectre de l'hélium (21). Rutherford et Soddy avaient déjà exprimé cette idée que de l'hélium doit se former par la décomposition de l'émanation du radium (19).

Comme le radium se comportent l'uranium et le thorium, éléments qui ont les poids atomiques les plus élevés. Nous avons un grand nombre de recherches sur la radio-activité du thorium et de son émanation (22).

Rutherford et Soddy (23) admettent actuellement que tous les « éléments » radio-actifs sont des corps en voie de transformation, car l'émanation qui s'est d'abord produite perd peu à peu, quelquefois même très rapidement, son activité et se transforme en des émanations d'autre espèce, qui sont elles-mêmes susceptibles de transformation, jusqu'à ce que finalement on ait une substance qui n'est plus radio-active et ne varie plus, par exemple, l'hélium ; ces auteurs nomment *métabolon* un atome qui éprouve de telles transformations. Ils ont pu déterminer la vitesse avec laquelle se fait le changement et ils l'expriment au moyen de la formule (24) :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\lambda t}$$

(18) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXXII, 3608 (1902) ; comp. aussi Rutherford et Soddy, *Phil. Mag.*, (6), IV, 569 (1902).

(19) *Phil. Mag.*, (6), V, 561 (1903).

(20) *Proc. Roy. Soc.*, LXXII, 204 (1903). *Verhandlungen der Naturforscher versammlung zu Cassel*, 1903, p. 62.

(21) Soddy, *Die Radioaktivitæt*, Leipzig, 1904, p. 123. Rutherford admet depuis peu que les rayons α du radium sont identiques avec l'hélium.

(22) Rutherford et Soddy, *Trans. chem. Soc.*, LXXXI, 321 et 837 (1902) ; *Phil. Mag.*, (6), IV, 378 (1902) ; comp. aussi Hoffmann et Zerban, *Ber. chem. Ges.*, XXXVI, 3093 (1903), où il est indiqué que le thorium de la gadolinite n'est pas radio-actif.

(23) *Phil. Mag.*, (6), IV, 579 ; V, 576 ; Rutherford, *ibid.*, (5), IL, 170.

(24) Comp. Soddy, *l. c.*, p. 119.

où I_t, et I_0 représentent l'intensité du rayonnement au temps t et à l'instant initial ; λ est la *constante de radio-activité,* qui pour une substance radio-active déterminée possède une valeur très constante, tandis que pour toute autre matière radio-active elle a une autre valeur constante, qu'on peut déterminer avec une précision extraordinaire et qui est toujours la même pour la même substance. $\frac{1}{\lambda}$ est ce qu'on nomme la durée moyenne de la vie de la substance considérée ; la détermination de cette valeur permet de reconnaître une substance radio-active avec une certitude qui dépasse de beaucoup celle que peut fournir l'analyse spectrale.

C'est sur ces considérations et ces faits que Rutherford et Soddy ont fondé leur théorie de la désagrégation, selon laquelle les atomes des éléments seraient des métabolons, ce qui explique leur dégagement de chaleur (25). Bien qu'ils n'aient d'abord exprimé cette hypothèse que pour les corps radio-actifs, ils semblent être d'avis qu'elle doit s'étendre à tous les éléments ; autrement pourraient-ils parler d'une *évolution de la matière dévoilée par la radioactivité* (26) ?

L'historien qui relate ces faits et ces manières de voir n'a pas ici à exprimer son propre jugement.

D'ailleurs l'étude du radium n'a retenu dans son orbite qu'un nombre relativement restreint de chercheurs, malgré les belles et surprenantes expériences auxquelles elle a donné naissance, malgré l'importance universelle qu'elle a acquise, aussi bien au point de vue théorique d'abord que pratique ensuite, lorsque Elster et Geitel (27) et autres (28) eurent démontré que le radium est très répandu, et que, d'autre part, furent connues les

(25) SODDY, *Radioaktivität,* p. 179 ; RUTHERFORD, *Radioactivity,* 2e éd., Cambridge, 1906. J. J. THOMSON, *Electricity and Matter.*

(26) SODDY, WILDE, Leçon faite à la Soc. littéraire et philosophique de Manchester, 1904 ; voir aussi J. J. THOMSON, *Electricity and Matter,* où une semblable hypothèse est faite et appliquée à l'explication de la valence et de la loi périodique.

(27) *Phys. Ztschr.,* 1900, 1901 et 1902.

(28) WILSON, *Proc. Roy. Soc.,* 1901 ; RUTHERFORD et ALLEN, *Phil Mag.,* 1902, IV, 701 ; MAC LENNAN, *Phil. Mag.,* V, 419 ; VI, juin 1903, etc.

actions énergiques exercées par ce corps sur la peau (29), actions qui eurent bientôt comme conséquence un emploi thérapeutique.

La plupart des chimistes travaillent sans relâche à perfectionner le système actuel, et je dois vous parler en premier lieu des tentatives qui ont été faites pour étendre ou pour modifier l'idée de la valence, dans le but surtout de donner dans le système une place certaine aux combinaisons moléculaires (voir p. 297). Toutefois il est douteux que les voies suivies jusqu'ici puissent nous amener à une solution définitive du problème.

Werner, dont les recherches vont d'abord nous occuper, distingue les valences principales et les valences secondaires (Haupt-und Nebenvalenzen) (30) Les valences principales « unissent ensemble des radicaux simples ou composés qui peuvent se présenter comme des ions indépendants ou dont le pouvoir de combinaison chimique est équivalent à celui de radicaux ionisables. Les valences secondaires représentent des actions d'affinité qui relient ensemble des radicaux ne pouvant agir comme des ions univalents indépendants ni être équivalents à ces ions » (31). Ce sont de telles valences secondaires qui peuvent retenir en combinaison H^2O, NH^3, KCl, etc.

Il semble d'après cela que Werner entende par valences principales ce que l'on avait jusqu'ici désigné simplement par valence ; mais ce n'est pas exact, car il combat directement l'idée que la valence puisse être une force individuelle dirigée (32). De cette façon serait ébranlée la base théorique de toute la stéréochimie, selon laquelle l'atome de carbone exercerait quatre forces dirigées vers les sommets d'un tétraèdre au centre duquel se trouve l'atome de carbone (33). Par les valences se-

(29) Walkoff, *Phot. Rundschau*, octobre 1900 ; Giesel, *Ber. chem. Ges.*, XXXIII, 3569 ; Becquerel et P. Curie, *Compt.-rend.*, CXXXII, 1289 ; Himstedt et Nagel, *Ann. der Phys.*, IV (1901), etc.

(30) *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie*, Braunschweig, 1905 ; *Beitræge zur Theorie der Affinitæt und Valenz, Vierteljahrsschrift der Zuricher Naturforscher. Ges.*, 1891, 36 ; *Lehrbuch der Stereochemie* ; Bloch, *Werner's Theorie des Kohlenstoffatoms*, Wien und Leipzig, 1903, etc.

(31) Werner, *Neue Anschaunngen*, etc., p. 58.

(32) *Id.*, *l. c.*, p. 26.

(33) Van't Hoff, *Lagerung der Atome im Raume*, p. 4.

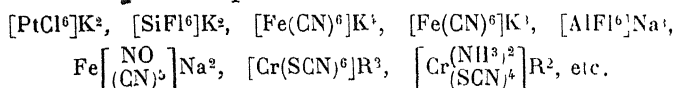
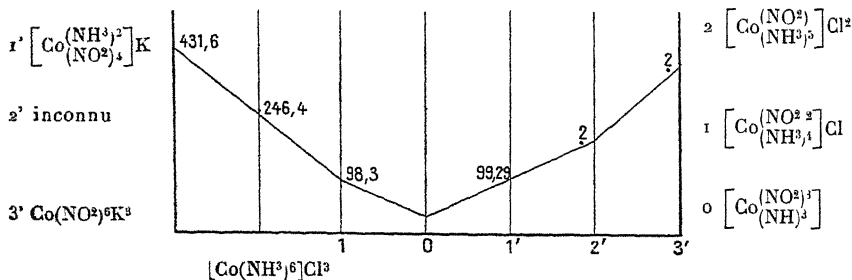
condaires de nouvelles molécules peuvent être fixées à des molécules dont les atomes sont liés par les valences principales. Ainsi dans le sel ammoniac, par exemple, l'acide chlorhydrique est rattaché à l'azote trivalent par les valences secondaires de l'azote et de l'hydrogène. Werner écrit (34) :

$$H^3N.....HCl,$$

et il cherche à faire ressortir cette conception et à l'opposer aux vues précédemment admises, bien qu'il soit difficile d'en méconnaître l'analogie avec celles-ci.

La somme des valences principales et secondaires, selon Werner, serait en général égale à 6, c'est-à-dire qu'elle a presque toujours la même valeur pour l'atome central et qu'elle est assez indépendante de la nature des radicaux unis à celui-ci. Ce nombre est appelé nombre de coordination et désigne le nombre des groupes ou des atomes liés à un atome central dans la première sphère. Ces atomes ou groupes ne sont pas capables d'être ionisés, ce qui n'est pas le cas pour les atomes ou radicaux qui se trouvent dans la seconde sphère (35). Werner donne divers exemples, entre autres :

$$[PtCl^6]K^2, \quad [SiFl^6]K^2, \quad [Fe(CN)^6]K^4, \quad [Fe(CN)^6]K^3, \quad [AlFl^6]Na^3,$$

$$Fe\left[\begin{matrix}NO\\(CN)^5\end{matrix}\right]Na^2, \quad [Cr(SCN)^6]R^3, \quad \left[Cr\begin{matrix}(NH^3)^2\\(SCN)^4\end{matrix}\right]R^2, \text{ etc.}$$

Les sels complexes s'expliquent facilement par cette conception. Cette manière de voir est particulièrement propre à nous faire comprendre les combinaisons ammoniacales du cobalt et du platine et les conductivités moléculaires de ces corps, par exemple (voir la figure) :

(34) WERNER, *l. c.*, p. 98.

(35) WERNER, *l. c.*, p. 110 et suivantes

Les nombres indiquent les conductivités moléculaires.

Les radicaux entre parenthèses ne sont pas susceptibles d'ionisation, mais bien ceux qui sont à l'extérieur. Il faut entendre par là que le chlorure lutéocobaltique ou hexaminocobaltique échange trois atomes de chlore, le chlorure purpuréocobaltique ou pentaminocobaltique, deux atomes de chlore, et le chlorure praséocobaltique ou tétraminocobaltique, un atome de chlore, tandis que les sels triaminocobaltiques ne sont plus capables de double décomposition. A la vérité, on admet dans cette manière de voir que Cl (ou NO^2) et NH^3 peuvent se remplacer équivalent à équivalent (36).

Toute différente est la manière de voir d'Abegg (37), qui se rattache assez étroitement aux idées de Berzélius (38) et de Brodie (39), et selon laquelle l'union des deux atomes serait toujours accompagnée d'une neutralisation de deux électricités contraires. Abegg arrive à cette conclusion en supposant dans chaque atome des valences positives et négatives dont la somme est toujours égale à 8, c'est-à-dire est égale au nombre des groupes du système de Mendéléjef. Il distingue les valences normales et les contre-valences ; le nombre en est déterminé par la position dans le système périodique et est représenté par le schéma suivant :

Groupe

	1	2	3	4	5	6	7
Valences normales . .	+1	+2	+3	+4	−3	−2	−1
Contre-valences . . .	(−7)	(−6)	(−5)	−4	+5	+6	+7

Il n'est nullement nécessaire que la valence maxima soit satisfaite et les contre-valences surtout sont rarement saturées.

(36) Il faut d'ailleurs remarquer que cette conception n'est possible que si l'on admet que NH^3 puisse être remplacé par Cl en quantité équivalente, ce que WERNER avait considéré comme impossible.

(37) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, XXXIX, 330.

(38) Voir p. 80 et suiv.

(39) Comp. p 193 et 194.

L'électro-affinité négative (40), conformément aux propriétés de l'électron négatif, est notablement plus faible que la positive, ce qui apparaît particulièrement pour les contre-valences.

Cette hypothèse doit maintenant nous donner l'explication des combinaisons moléculaires, et l'on cherche à prouver que les seuls corps considérés comme combinaisons saturées qui peuvent s'unir à d'autres molécules, sont ceux où des contre-valences restent disponibles pour une autre liaison.

Il semble douteux que cette manière de voir puisse s'étendre à tout le domaine de la chimie sans rencontrer des difficultés insurmontables. Ainsi, par exemple, il est difficile de comprendre pourquoi l'hydrogène et les halogènes ne forment que des molécules diatomiques. De plus des combinaisons telles que $CuCl^2$ et $AuCl^3$ paraissent très surprenantes, car les métaux qu'elles contiennent appartiennent au premier groupe et ne possèdent qu'une valence normale positive. La conception des acides et des sels, qui devient ainsi dualistique, puisque ces corps apparaissent comme des combinaisons d'anhydride et d'eau (ou d'oxyde), correspond moins bien aux faits que celle qui est reçue et selon laquelle les acides contiennent des hydroxyles dont l'hydrogène est remplaçable par un métal. Il y a en outre une certaine difficulté à concevoir des combinaisons d'éléments appartenant au même groupe, de soufre et d'oxygène, par exemple, car ici les valences normales de l'un des éléments doivent rester libres si elles ne peuvent saturer les contre-valences de l'autre.

On doit aussi considérer comme un désavantage pour ces deux théories de n'avoir jamais été appliquées aux combinaisons organiques ; il est tout au moins douteux qu'elles puissent nous donner des formules de structure qui rendent compte des faits aussi bien que celles qui sont fondées sur la doctrine actuelle de la valence.

Quant aux idées de Thiele sur les valences partielles, je ne puis les développer ici (41).

(40) L'électro-affinité est une idée introduite par Abegg et Bodlaender, qui signifie l'affinité de l'atome pour l'électron et qui doit mieux convenir que la valence pour servir de base à un système (*Zeitschr. f. anorg. Chemie*, XX, 453, (1899)).

(41) *Ann. Chem.*, CCCVI, 87.

Un grand pas dans le domaine de la thermodynamique chimique a été certainement effectué grâce à un travail de Nernst ayant pour but le calcul des équilibres chimiques au moyen de mesures thermiques (42). La solution du problème devient possible en admettant que l'énergie libre et l'énergie totale des réactions chimiques sont égales au zéro absolu et au voisinage de ce point, et Nernst réussit à faire quelques applications de ses résultats et à prouver leur concordance assez approchée avec ceux de l'observation. La méthode suivie par Nernst pourra conduire un jour à des conséquences importantes.

L'introduction de la notion de solution solide que nous devons à van't Hoff, est aussi d'une grande importance (43). On comprend sous ce nom des mélanges solides homogènes dont la composition peut varier d'une façon continue entre des limites déterminées. Cette conception nous fournit l'explication de certaines anomalies rencontrées dans les observations cryoscopiques. Il s'est trouvé, en effet, que la loi de Raoult (voir p. 322 et p. 328) ne se vérifie pas dans certains cas où l'on n'a même pas affaire à des électrolytes. Van't Hoff admet qu'alors ce n'est pas le dissolvant seul qui se sépare, mais bien un mélange de ce dissolvant et du corps en dissolution, ce qu'il nomme une « solution solide » ; il montre que de telles anomalies se présentent lorsque la solution et le solvant possèdent une certaine analogie de constitution, pour laquelle on a introduit plus tard l'expression de « isomorphogène » (44).

Les solutions solides sont amorphes ou cristallines. Comme exemples de la première espèce, nous pouvons citer les verres colorés, tandis que les mélanges isomorphogènes sont caractéristiques de la seconde espèce.

La conception de van't Hoff n'a pas seulement été vérifiée qualitativement, mais encore d'une façon quantitative : en calculant d'après les abaissements du point de fusion les quantités du corps dissous séparées dans la solution solide et les comparant avec les quantités déterminées par l'expérience, on obtient un accord excellent (45).

(42) *Nachr. Ges. Wissensch. Gœttingen*, 1906, Heft., 1.

(43) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, V, 323 (1890).

(44) Voir Bruni, *Ueber feste Lœsungen*, Ahrens', *Sammlung*, VI, 415.

(45) Beckmann et Stock, *Zeitschr. phys. Chem.*, XVII, 120 ; XXII, 612 ; Bruni, *Gazz. chim.*, I, 259 et 277 (1898).

Cette théorie des solutions solides a donné lieu à une série d'applications intéressantes ; je citerai l'une des plus importantes : l'explication partielle des produits qui se séparent lors de la préparation industrielle du fer.

Tout d'abord il résulte de recherches approfondies, que nous devons principalement à Jüptner, à Roozeboom et à Le Châtelier (46), qu'il existe au moins trois, peut-être quatre, formes allotropiques du fer, dont l'une, le fer α est stable au-dessous de 760° et ne peut prendre que très peu de carbone ; le fer β peut exister entre 760° et 900° et ne peut s'unir qu'à 0,15 % de carbone, tandis que le fer γ est stable depuis 900° jusqu'au point de fusion et peut absorber jusqu'à 2 % de carbone. Le fer fondu prend 4 % et plus de carbone.

La cémentite est une combinaison de fer et de carbone de la formule Fe^3C, contenant 6,6 % de carbone. La fonte doit être considérée comme une solution solide de ferrite (fer α ou β) avec la cémentite. La martensite est peut-être aussi une autre combinaison de fer et de carbone, avec 0,9 % de carbone ; peut-être est-ce une solution de fer dans la cémentite (Roozeboom l'appelle cristaux mixtes homogènes). Elle forme le constituant principal de l'acier, qui le plus souvent contient encore du carbone en dissolution. Grâce à la trempe de l'acier, le carbone reste en solution et il se forme de la martensite, de l'acier dur, tandis que par un refroidissement lent on a une séparation partielle des deux éléments.

Des relations analogues se rencontrent chez d'autres éléments, mais elles sont beaucoup plus simples, car il ne s'agit que d'allotropies et non de solutions solides.

Cohen a montré que l'étain existe sous trois formes allotropiques (47). Jusqu'à 20° l'étain gris est stable, de 20° à 170°, c'est l'étain quadratique, et de 170° à 232° (point de fusion), c'est

(46) Juptner, *Handbuch der Siderologie* ; le même, *Ber. chem. Ges.*, XXXIX, 2876 ; Van't Hoff, *Vortræge über phys. Chem.*, Braunschweig, 1902 (trad. française, Paris, 1903) ; Backuis Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.*, XXXIV, 437 ; R Austen, *Proc. of the Instit. of Mech. Engineers*, 1897, p. 70 et 90 ; Le Chatelier, *Revue gén. des sciences pures et appliquées*, 1897, p. 11.

(47) *Zeitschr. phys. Chem.*, XXX, 602 ; XXXIII, 57 ; XXXV 588 ; XXXVI, 513 , XLVIII, 243 ; L, 225 (1904).

l'étain rhombique qui est stable, c'est ce qui explique la maladie de l'étain, qui aurait déjà été connue d'Aristote ; à basse température l'étain blanc (quadratique) se transforme en la modification grise.

Marc a fourni la preuve que le sélénium dit cristallin ou métallique se présente sous deux formes allotropiques (48), dont l'une est pratiquement dénuée de conductivité, tandis que l'autre est une matière très conductrice avec coefficient de température négatif. Cette dernière est la modification sensible à la lumière. Le soufre liquide doit exister aussi sous deux formes, dont l'une, stable jusqu'à 160°, est assez fluide, tandis que l'autre est très visqueuse (49).

Il convient de mentionner un travail de Schenk (50), qui cherche à décider si la relation du phosphore rouge au phosphore blanc doit être envisagée comme une polymérie ou une polymorphie ; il essaie de résoudre la question par la mesure de la vitesse de réaction, c'est-à-dire en déterminant si l'on a une réaction monomoléculaire ou bimoléculaire. Comme dissolvant du phosphore blanc, il choisit le tribromure de phosphore ; il a d'abord observé que la transformation en phosphore rouge dans ce dissolvant paraît appartenir au type des réactions bimoléculaires, mais par un examen plus précis il l'a trouvée monomoléculaire (51). Néanmoins il considère le produit, le phosphore rouge clair, comme un polymère du phosphore blanc, et il montre que ce produit est identique au phosphore rouge ordinaire, mais qu'il est en poudre fine et retient du bromure de phosphore. Pour certains usages techniques le phosphore rouge clair, bien débarrassé de bromure, paraît plus avantageux que le phosphore rouge ordinaire.

L'allotropie nous conduit à l'isomérie, puis à la stéréomérie et à la stéréochimie.

Nous avons déjà vu que depuis la découverte due à Pasteur des trois méthodes de division des composés racémiques (voir p. 254 et p. 342) aucune méthode nouvelle, malgré les efforts

(48) *Zeitschr. anorg. Chem.*, XXXVII, 459 ; XLVIII, 393 ; L, 446 ; *Ber. chem. Ges.*, XXXIX ; 197.

(49) Bronstedt, *Zeitschr. phys. Chem.*, LV, 371.

(50) *Ber. chem. Ges.*, XXXV, 351 ; XXXVI, 979.

(51) *Ibid.*, XXXVI, 4202.

de nombreux chimistes, n'est venue s'y ajouter ; toutefois quelques travaux intéressants sont à signaler.

Tout d'abord nous avons à noter une pensée de E. Fischer connue maintenant sous le nom de synthèse asymétrique et que nous pouvons exposer de la façon suivante (52) : Si l'on ajoute à une molécule optiquement active, contenant un ou plusieurs carbones asymétriques, un groupe inactif, mais de telle façon qu'un nouvel atome de carbone devient asymétrique, il est à prévoir que l'une des configurations sera privilégiée, et quand on enlèvera de nouveau le groupe introduit, on pourra obtenir une molécule active. On a maintes fois tenté d'appliquer cette idée pour la préparation de corps optiquement actifs (53), mais malgré tous les efforts de chimistes, tels que Fischer (54), on n'a pas jusqu'ici réussi à obtenir un résultat positif certain, à moins que l'on ne considère comme tel la préparation par Marckwald de l'acide valérique actif en partant de l'acide méthyléthylmalonique au moyen de la brucine (55) ; mais il paraît plus logique de voir dans cette division une application de la seconde méthode de Pasteur (56).

Par contre, Marckwald a réussi à réaliser une autre idée (57), qui consiste à utiliser la différence de vitesse d'éthérification que présentent deux acides énantiomorphes vis-à-vis d'un alcool optiquement actif. Ainsi, en chauffant du menthol avec de l'acide mandélique racémique, il a pu retirer de la partie non éthérifiée l'acide mandélique droit.

La méthode donnée par Erlenmeyer junior (58) et aussi par Neuberg (59) pour diviser les aldéhydes en isomères optiques au moyen de bases ou d'hydrazines actives, ou pour réaliser le phénomène inverse, ne peut pas être considérée comme nou-

(52) *Ber.*, XXVII, 3230 (1894).

(53) *Journ. chem. Soc.*, (1901), LXXIX, 1305 ; *Proc. chem. Soc.*, (1900), p. 226.

(54) *Ber.*, XXXVI, 2575, (1907).

(55) *Ibid.*, XXXVII, 349.

(56) Voir p. 000.

(57) MARCKWALD et MAC KENZIE, *Ber.*, XXXII, 30 ; XXXIII, 218 ; XXXIV, 469.

(58) *Ber.*, XXXVI, 976 (1905).

(59) *Ibid.*, XXXVI, 1192.

velle en principe, mais seulement comme une généralisation de la seconde méthode de Pasteur, ce que du reste ces auteurs admettent volontiers.

A la suite de ces travaux prennent place les observations récentes sur la stéréomérie des composés de l'azote. Nous devons d'abord indiquer que les expériences de Ladenburg (60) ont démontré d'une façon certaine l'existence, souvent mise en doute, de l'azote asymétrique trivalent et que de nouvelles combinaisons actives de l'azote pentavalent ont été obtenues par Pope et Peachey (61), par Jones (62) et par Wedekind (63).

Ladenburg a montré que la stilbazoline $C^5H^{10}NCH^2.CH^2.C^6H^5$, produit de réduction du stilbazol découvert par Baurath (64), peut être dédoublée au moyen de l'acide tartrique en deux corps actifs énantiomorphes, et que le produit de division lévogyre, le plus facilement isolable, se transforme par la chaleur en une combinaison dont le pouvoir rotatoire gauche est moindre, mais dont l'existence comme individu indépendant ne peut être mise en doute, et, puisqu'il n'y a qu'un carbone asymétrique, ne peut s'expliquer que par l'azote asymétrique. De plus il a été démontré que dans le dédoublement de la conicine synthétique inactive, il se forme une base qui a un pouvoir rotatoire notablement supérieur à celui de la conicine naturelle et qui ne se transforme en cette dernière qu'à la température de 300°. Cette dernière expérience est tellement probante qu'aucune contradiction ne paraît possible. Au sujet des expériences de Wedekind, disons seulement que ce chimiste croyait avoir obtenu deux composés ammoniques stéréo-isomères inactifs, deux iodures de benzylphénylallylméthylammonium, ce qui fut reconnu erroné par Jones (65), qui a montré

(60) *Ber.*, XXXVII, 3688 (1904) et XXXIX, 2486 (1906).

(61) *Trans. chem. Soc.*, LXXV, 1127 ; LXXVII, 1072, et LXXIX, 828.

(62) *Ibid.*, LXXXIII, 1418 ; LXXXV, 223.

(63) *Ber.*, XXXII, 511, 517, 722, 1408, 3561 ; XXXIV, 3986 ; XXXV, 178, 766, 1075, 3580, 3907 ; XXXVI, 1158, 1163, 3791 ; XXXVII, 2712, 3894 ; XXXVIII, 436, 1838, 3438, 3933 ; *Ann. Chem.*, CCCXVIII, 90 ; *Ber.*, XXXIX, 481.

(64) *Ber.*, XXI, 818 (1888).

(65) *Chem. Soc. Trans.*, LXXXVII, 1792 (1905).

que la combinaison dite β a une tout autre compositon, c'est l'iodure de benzylphényldiphénylammonium. Pope et Peachey ont réussi au moyen de l'acide camphorosulfonique à scinder en deux isomères optiques l'iodure de méthylphénylbenzylallylammonium préparé par Wedekind (61), ce qui fut confirmé par Wedekind (63) et Jones (64). Ce qui est remarquable, c'est la rapidité avec laquelle ces combinaisons perdent leur pouvoir rotatoire ; elles deviennent racémiques spontanément, propriétés que ne présentent pas d'autres composés (66). Une telle autoracémisation n'est nullement le cas des combinaisons optiquement actives qui contiennent l'azote trivalent asymétrique, mais il est à noter qu'on ne connaît pas d'exemples où l'azote asymétrique trivalent produise l'activité ; il ne fait qu'influencer l'activité due au carbone asymétrique (67).

J'ai encore d'autres découvertes de la chimie organique à enregistrer, et je signalerai de nouvelles réactions générales d'une grande importance qui sont venues s'ajouter à celles indiquées p. 277. En premier lieu, il faut citer la méthode de Grignard qui a eu un succès presque sans exemple.

Barbier est le premier qui, pour passer à un homologue supérieur, ait utilisé, au lieu du zinc employé jusqu'alors, le magnésium et l'iodure de méthyle ; il a ainsi transformé le méthylhépténol en diméthylhephténol (68).

Grignard a étudié cette réaction dans les directions les plus diverses et il a démontré l'applicabilité générale du magnésium pour introduire dans une molécule des alkyles ou d'autres groupes (69). Il put d'abord établir que le magnésium forme en présence de l'éther avec les chlorures, bromures et iodures d'alkyles, des combinaisons qui le plus souvent contiennent aussi de l'éther. Celles-ci s'unissent ensuite à beaucoup de corps, particulièrement aux aldéhydes et aux cétones, d'où, par division hydrolytique des produits de la réaction, on obtient des

(66) *Ber. chem. Ges.*, XXXVIII, 1838.

(67) *Ibid.*, XXIX, 2718 (1896).

(68) *Compt.-rend.*, CXXVIII, 110 (1899).

(69) *Ibid.*, CXXX, 1322 (1900) ; CXXXII, 336, 558, 1182 ; CXXXIV, 107, etc., *Ann. de Chim. et Phys.*, (7), XXIV, 437 (1901), etc. La littérature, dont l'indication occuperait plusieurs pages, est assez complètement donnée par SCHMIDT : *Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen* (AHRENS, *Sammlung*, X, 67).

alcools secondaires ou tertiaires. Mais on peut aussi par cette méthode, qui a déjà provoqué un nombre considérable de recherches, obtenir des carbures d'hydrogène, des alcools primaires, des glycols, des alcools cétoniques, des éthers, des cétones, des aldéhydes, des acides, des phénols, etc.

Il est une réaction intéressante dont la découverte remonte déjà assez loin, mais dont l'importance apparaît encore aujourd'hui. Je veux parler de la décomposition de la pipéridine et d'autres bases par méthylation jusqu'à épuisement, comme l'a réalisée le premier A. W. Hofmann (70). Sa méthode permet, par action de l'iodure de méthyle sur un composé cyclique contenant de l'azote dans l'anneau, d'éliminer finalement cet azote sous forme de triméthylamine et d'obtenir à l'état de carbure d'hydrogène le squelette de carbone de l'anneau. On a maintes fois utilisé cette méthode pour étudier la constitution des alcaloïdes (71).

Un moyen bien plus rapide pour atteindre un but analogue a d'ailleurs été découvert récemment par Braun (72), dans l'emploi du perbromure de phosphore, en se basant sur des expériences plus anciennes de Wallach (73).

Il faut mentionner aussi un procédé de préparation des amines primaires dû à Gabriel (74) qui fut souvent utilisé par ce savant (75), ainsi que par ses élèves et par d'autres chimistes. Il consiste en l'action de dérivés halogénés sur le potassium-phtalimide et en la division par les acides des combinaisons phtaliques obtenues. On a préparé ainsi une série d'amines et d'acides aminés (voir p. 369) qu'on n'aurait pu obtenir autrement.

Il me faut encore relater une nouvelle méthode d'hydrogénation fondée sur l'emploi comme catalyseur d'un métal fine-

(70) *Ber.*, XIV, 494, 659 et 705 (1881).

(71) Voir p. ex. : Ladenburg, *Ber.*, XV, 1024 ; Willstædter, *ibid.*, XXVIII, 3271 ; Knorr, *ibid.*, XXXII, 736.

(72) *Ber.*, XXXVII, 2812, 2915, 3210, 3583 (1904) ; XXXVIII, 109, 956, 2336, 3083.

(73) *Ann. Chem.*, CLXXXIV, 1 ; CCXIV, 193, 257.

(74) *Ber.*, XXI, 566 (1888).

(75) *Ibid.*, XXI, 1049, 2664 ; XXII, 224, 1139, 2220, 2223 ; XXIII, 2489 ; XXIV, 1110, 3098, 3104, 3231 ; XXV, 2415, etc.

ment divisé et particulièrement du nickel. Cette méthode a été trouvée par Sabatier et Senderens et elle a déjà de nombreux succès à enregistrer (76). Ainsi elle a permis de transformer les carbures non saturés en carbures saturés, particulièrement l'acétylène en éthane, beaucoup de carbures aromatiques en hexane et homologues, d'obtenir des alcools au moyen des aldéhydes et des cétones, des amines au moyen des nitriles (77), etc.

Ces hydrogénations nous amènent à parler des hydrures métalliques, parmi lesquels seul l'hydrure de cuivre était connu précédemment (voir p 188). En 1896, Guntz (78) prépara l'hydrure de lithium et Moissan (79) a découvert toute une série de tels hydrures, et en particulier les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, par exemple KH et CaH^2. Par la suite, les hydrures de lanthane et de cérium, LaH^3 et CeH^3, ont été obtenus par Muthmann et Kraft (80). Les hydrures des métaux alcalins surtout sont des corps très aptes à réagir, qui avec l'oxyde de carbone fournissent des formiates et avec l'anhydride sulfureux, des hydrosulfites. L'hydrure de potassium a de plus été proposé pour la préparation industrielle de l'hydrogène.

C'est le moment de vous parler des synthèses de corps importants effectuées dans ces derniers temps (voir p. 281). Nous avons à citer en premier lieu la nicotine, dont la synthèse totale a été effectuée en 1904 par Pictet et Crépieux (81) et par Pictet et Rotschy (82), onze ans après que Pinner eût établi sa véritable formule de constitution (83). Elle apparaît comme un dérivé méthylé d'une pyridyl-pyrrolidine $C^5H^4N—C^4H^8N$, maintenu par une liaison du carbone, comme le diphényle.

Deux ans auparavant on avait réussi la synthèse totale de

(76) *Compt.-rend.*, CXXIV, 1358 (1897) ; *ibid.*, (1899), 1270 ; *ibid.*, CXXVIII, 1173 ; CXXX, 1559, 1628, etc.

(77) *Bull. Soc. chim.*, (3), I à XXXV.

(78) *Compt-rend.*, CXXII, 244 (1896).

(79) *Ann. de Chim. et Phys.*, (7), XXVII, 349, et *ibid.*, (8), VI, 289.

(80) *Ann. Chem.*, CCCXXV, 261.

(81) *Ber.*, XXVIII, 1904 ; XXXI, 2018 ; XXXIII, 2353 ; XXXIV, 696.

(82) *Ibid.*, XXXVII, 1225.

(83) *Ibid.*, XXVI, 294.

l'atropine, grâce aux recherches de Ladenburg, d'une part (84), et de Willstaedter, d'autre part (85). La formule de constitution qui convient à cet alcaloïde est très remarquable, en ce sens qu'il apparaît comme un dérivé d'un noyau pipéridine-pyrrolidinique contenant deux atomes de carbone communs en position méta. Une conception analogue est du reste adoptée aujourd'hui pour le camphre (86). Pour les alcaloïdes, plus compliqués l'étude est moins avancée ; toute fois de grands progrès ont été réalisés, et je crois pouvoir affirmer qu'on est très près de la connaissance de la constitution de la quinine (87) et de la morphine (88). D'ailleurs il semble bien qu'on ait réussi tout récemment à expliquer la constitution de l'adrénaline, qu'on extrait des capsules surrénales et qui possède d'importantes propriétés thérapeutiques, et l'on est certainement en voie de faire la synthèse de ce corps.

Une découverte intéressante aussi, c'est celle d'un nouveau composé de carbone et d'oxygène, du sous-oxyde de carbone C^3O^2, par Diels et Wolf (90). Ces chimistes l'obtinrent de l'éther malonique par l'anhydride phosphorique à très basse température. Ce corps se comporte comme un anhydride de l'acide malonique qu'il régénère par l'eau. Par sa composition $C(CO)^2$, il rappelle le nickel-carbonyle (91) (92).

(84) *Ann. Chem. Pharm.*, CCCXVII, 74, et CCCXXVI, 379 ; *Ber.*, XX, 1647 ; XXI, 3099 ; XXIII, 1780 et 2225 , XXIV, 1628 ; XXIX, 421 , XXXV, 1159 et 2295.

(85) *Ann. Chem. Pharm.*, CCCXVII, 204, 267 et 307 ; CCCXXVI, 1.

(86) Voir p. 348.

(87) Skraup, *Ber.*, XII, 230, 1104 ; XXVI, 1968 ; *Wiener Monatshefte*, IV, 699 , VI, 762 ; IX, 783 ; XII, 431 ; XV. 37. *Ann. Chem.*, CXCVII, CIC, 344 ; CCI, 291. Kœnigs, *Ber.*, XII, 97 ; XVII, 1992 ; XIX, 2853 ; XX, 235, 2516 ; XXIII, 2679. XXV, 1539 ; XXVIII, 1898 ; 3143 ; XXIX, 372. *Ann. Chem. Pharm.*, CCCXLVII, 143.

(88) Knorr, *Ber.*, XXII, 1113 ; XXXII, 736 et 742 ; XXXVI, 3074 ; XXXVII, 3494 et 3499 , XXXVIII, 3153 et 3172, XXXIX, 3252.

(89) *Naturforscherversammlung*, 1906, in Stuttgart. *Zeitschr. Elektro chemie*, XII, 778.

(90) *Ber.*, XXXIX, 689 (1906).

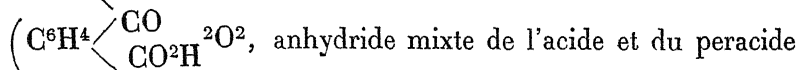
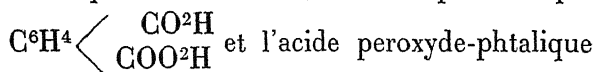
(91) Voir p. 339.

(92) Comp. Brodie, *Proc. Roy. Soc.*, 1873, n° 143, qui, il y a déjà trente-quatre ans, a préparé le composé C^4O^3, ce que Berthelot a confirmé, *Ann. Chim. et Phys.*, (8), IX, 173.

J'ai maintenant à vous parler des peroxydes et des peracides, dont quelques-uns sont, il est vrai, connus depuis longtemps mais qui ont acquis une grande importance dans ces derniers temps.

Le peracide le plus anciennement connu est certainement l'acide permanganique, qui fut obtenu au XVI^e siècle (93), mais dont la composition ne fut établie que par Mitscherlich en 1832 (94). Dans l'intervalle, Stadion, en 1815, avait découvert l'acide perchlorique, qui fut étudié avec soin par lui-même (95), par Serullas (96) et surtout par Roscoe (97). Berthelot a produit l'anhydride persulfurique par l'action des décharges électriques silencieuses sur le mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène (98) ; il a aussi préparé l'acide persulfurique, mais non à l'état pur. Les sels purs de cet acide ont été obtenues par Marshal (99). Nous devons à Brodie la découverte des peroxydes d'acides (99 *a*), que l'on peut considérer aujourd'hui comme des anhydrides d'acides mélangés à des peracides. La préparation de l'acide de Caro (100), qui se forme par addition d'acide sulfurique concentré à un persulfate et peut produire des oxydations énergiques, a inspiré à Baeyer l'idée de s'appliquer à l'étude des peracides (101). Nous lui devons une nouvelle nomenclature de ces corps, la notion que tous peuvent être dérivés du peroxyde d'hydrogène et la préparation de quelques peracides organiques comme le peracide benzoïque $C^6H^5COO^2H$, le monoperacide phtalique

$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\COO^2H\end{matrix}\right.$ et l'acide peroxyde-phtalique

$\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO^2H\end{matrix}\right.\right)^2O^2$, anhydride mixte de l'acide et du peracide

(93) Kopp, *Gesch. d. Chem.*, IV, 88.

(94) *Ann. Chem.*, II, 5.

(95) *Gilb. Ann.*, LII, 197, 339.

(96) *Ann. Chim. Phys.*, (2), XLV, 270.

(97) *Ann. Chim. Pharm.*, CXXI, 346.

(98) *Compt.-rend.*, LXXXVI, 20, 71, 277 (1878) ; XC, 269, 331 ; CXII, 1481.

(99) *Chem. Soc.*, 1891, 771.

(99a) *Ann. Chem. Pharm.*, CXXIX, 282.

(100) *Zeitschr. angew. Chemie*, 1898, 1845.

(101) Baeyer et Villiger, *Ber.*, XXXII, 3625 ; XXXIII, 124, 858, 1569, 2479, 2488, 3387 ; XXXIV, 738, 749, 755, 762, 853.

phtaliques. A ces travaux se rattachent encore les découvertes du peroxyde d'acétone par Wolffenstein (102), du peroxyde d'aldéhyde, du peroxyde de diéthyle, de l'hydroperoxyde d'éthyle par Baeyer et Villiger (101) et du peroxyde d'ammonium (101 *a*).

Mais ce qui est le plus important parmi tout ce qui a été fait dans ces derniers temps dans le domaine de la chimie organique, ce sont les travaux très exacts et très étendus de Emil Fischer sur les polypeptides et leur synthèse (103). On peut bien espérer qu'ils conduiront enfin à la synthèse des peptones et peut-être des corps albuminoïdes (protéines).

Fischer part de l'idée assez généralement admise (104), que les peptones sont formées essentiellement de polypeptides, c'est-à-dire d'acides monoaminés et diaminés rattachés par des groupements amidés. Le terme le plus simple de cette classe est le dipeptide glycyl-glycine :

$$NH^2.CH^2.CONH.CH^2.COOH.$$

Fischer s'appuie en cela sur ce fait que dans la division des protéines on ne trouve que des acides aminés et de leurs dérivés.

En conséquence, dans ses recherches synthétiques, il part de ces acides, dont il a préparé un grand nombre jusqu'alors inconnus. Il obtient les acides monoaminés d'après les deux méthodes éprouvées de Strecker (105) et de Perkin et Duppa (106) ; il produit les acides diaminés par l'emploi du potassium-phtalimide d'après Gabriel (107) ou au moyen des acides non saturés par l'ammoniaque, les acides oxyaminés par addition d'acide cyanhydrique à des oxyaldéhydes, tels que

(101a) Melikof et Pissarjewsky, *Ber.*, XXX, 3144 et XXXI, 446.

(102) *Ber.*, XXVIII, 2265.

(103) *Ber.*, de 1903 à 1905. *Untersuchungen uber Aminosæuren, Polypeptide und Proteine, Ber.*, XXXIX, 330 (1906). *Ann. Chem*, CCCXL, 123. *Ber.*, XXXIX, 2893 et 2942.

(104) Hoffmeister, *Naturforscherversammlung in Karlsbad*, 1902. *Verhandlungen*, p. 33.

(105) Voir p. 277.

(106) Voir p. 277.

(107) Voir p 365.

l'aldol ; il réalise la division optique par l'introduction d'un radical acide, tel que le benzoyle ou le nitrobenzoyle, suivant la seconde méthode de Pasteur (108). Parmi les dérivés de ces acides, il y a surtout à considérer les éthers sels et les chlorures ; les premiers furent obtenus par la méthode donnée par Curtius (109).

Pour l'enchaînement des acides aminés, on a utilisé principalement les trois méthodes suivantes . 1° division des dicétopipérazines (110) par les acides ou mieux par les alcalis ; 2° traitement des éthers sels par les chlorures d'acyles ou les chlorures d'acyles chlorés, saponification des éthers sels et traitement par l'ammoniaque ; 3° action des chlorures d'acides aminés sur les éthers sels et saponification. Par une combinaison convenable de ces trois méthodes, Fischer et ses nombreux collaborateurs ont réussi à préparer un grand nombre de polypeptides et finalement à obtenir des chaînes de douze amino-acides.

Si maintenant l'on compare les propriétés de ces polyptides avec celles des peptones, il est impossible de méconnaître la similitude : c'est pourquoi l'espoir d'arriver par cette voie à la synthèse des peptones paraît amplement justifié.

Une réaction qui du temps de Berzélius et de Mitscherlich avait déjà été distinguée comme étant d'une classe particulière (111), a acquis dans ces dernières années une grande importance, parce qu'elle joue un grand rôle dans la pratique industrielle et qu'on a mieux reconnu la généralité de son application. Je veux parler de la *catalyse*. On comprend sous ce nom des réactions dont la vitesse est considérablement augmentée (quelquefois diminuée) par l'addition de ce qu'on nomme le catalyseur ; celui-ci ne prend aucune part à la réaction, n'a besoin d'y être qu'en proportion relativement faible et à la fin se retrouve en totalité inaltéré (112). Parmi de telles réactions se

(108) Voir p. 254.

(109) Comp. FISCHER, *Ber.*, XXXIX, 530 et 553.

(110) Les dicétopipérazines, qui ont été découvertes par CURTIUS, sont des dianhydrides des amino-acides, p. ex · $NH\left\langle\begin{matrix}CH^2—CO\\CO—CH^2\end{matrix}\right\rangle NH$.

(111) Voir p. 195.

(112) Quelques chercheurs, comme OSTWALD (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, (1908), VII, 995) étendent l'idée de la catalyse à des réactions dans

rangent en première ligne une série d'opérations techniques, très importantes, comme la fermentation, qui est maintenant dépouillée de tout caractère biologique (113),le procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique (114), l'oxydation de la naphtaline en acide phtalique par l'acide sulfurique en présence du mercure (115), qui est une partie essentielle de la fabrication de l'indigo au moyen de la naphtaline, et un grand nombre de réactions dont je ne citerai que quelques-unes, en raison de leur importance théorique. J'indiquerai entre autres la décomposition du bioxyde d'hydrogène (116), les combustions du gaz tonnant (Davy (117) et Dœbereiner (118)), les innombrables réactions qui paraissent ne se produire qu'en présence de l'eau (119), la formation des composés organo-métalliques, pour lesquels on a recours à l'éther acétique (120), l'action du chlorure d'aluminium et d'autres chlorures dans la synthèse des carbures aromatiques par la méthode de Friedel et Crafts (121), l'influence des métaux finement divisés, surtout du nickel, sur la fixation de l'hydrogène (122), etc. ; enfin on connaît depuis longtemps l'influence des acides sur l'inversion du sucre de canne (123) et sur la décomposition des éthers sels (124).

lesquelles le catalyseur prend part à des réactions transitoires, comme les oxydes d'azote dans le procédé des chambres de plomb ou l'acide sulfurique dans la préparation de l'éther. Pour la définition que nous adoptons, la catalyse se réduit aux réactions par phénomène de contact.

(113) Voir p. 341.

(114) KNIETSCH, *Ber.*, XXXIV, 4069 (1901).

(115) BRUNCK, *ibid.*, XXXIII, 71 (5 Anlage) (1900).

(116) SCHŒNBEIN, *J. prakt. Chem.*, LXV, 96. *Pogg. Ann.*, C, 1. *J. prakt. Chem.*, LXXV, 78 , LXXX, 257 ; LXXXVI, 65 ; LXXXIX, 24 ; *Pogg. Ann.*, CV, 265, etc.

(117) *Phil. Trans.*, 1817, p 79.

(118) BERZÉLIUS, *Jahresber.* V, 166

(119) FRIEDEL et LADENBURG, *Ann. Chem.*, CXLIII, 124 : PRINGSHEIM, *Pogg. Ann. Phys.*, (2), XXXII, 384 , DIXON, *Ber chem. Ges* , XXXVII, 2426 , *J. Chem. Soc.*, XLIX, 94, 384 ; BAKER, *ibid.*, 1894, p 603 ; 1898, p. 422 ; 1902, p. 40

(120) FRANKLAND et DUPPA, *Ann. Chem* , CXXX, 105.

(121) Voir p. 279.

(122) Voir p. 366.

(123) WILHELMY, voir p. 304.

(124) BERTHELOT, voir p. 305.

Comme résultats d'ordre général, que l'étude de la catalyse a fournis, il y a peu de chose à indiquer. Ostwald (125) a trouvé pour l'inversion du sucre la règle suivante : les accélérations produites par les acides sont proportionnelles aux affinités de ces acides, c'est-à-dire aux concentrations des ions hydrogène : Des régularités analogues ont pu être constatées par Bredig et Frænkel (126) et par Kœlichen (127). De plus il importe de remarquer que la présence du catalyseur peut changer la vitesse de la réaction, mais ne modifie pas l'état final d'équilibre; c'est ce qui a été observé dans plusieurs cas, par exemple dans la condensation de l'acétone en alcool diacétonique (128), dans la formation de l'anhydride sulfurique par l'anhydride sulfureux et l'oxygène (129). D'ailleurs il faut avouer que ces prétendues régularités ne sont que d'une rigueur approximative. Enfin il faut signaler la ressemblance surprenante entre les catalyseurs organiques et inorganiques par exemple, entre les enzymes et la mousse de platine ou le platine colloïdal, comme cela a été démontré, notamment par Bredig (130).

On a cherché souvent l'explication des phénomènes catalytiques, et une hypothèse bien connue est celle d'après laquelle l'action des métaux divisés dans les réactions des gaz reposerait sur la condensation des gaz dans ces métaux, ce qui paraît confirmé par l'étude de Bodenstein (131) sur la combustion du gaz tonnant par la présence de la mousse de platine. Mais l'explication générale et définitive de la catalyse nous manque toujours, et nous avons peu d'espoir de la découvrir, car la notion de catalyse embrasse bien des choses différentes.

Pour terminer, je dois encore jeter un coup d'œil rapide sur quelques-uns des résultats les plus généraux de la chimie des colloïdes. Ce sujet est d'une trop haute importance pour être négligé, et les phénomènes qui s'y rattachent jouent un trop

(125) Ostwald, *Journ. prakt. Chem.*, XXVIII, 449 ; XXIX, 385
(126) *Zeitschr. Elektrochem.*, XI, 525.
(127) *Zeitschr. phys. Chem.*, XXXIII, 129.
(128) *Zeitschr. phys. Chem.*, XXXIII, 129.
(129) Kuster, *Zeitschr. anorg. Chem.*, XLII, 453.
(130) *Zeitschr. phys. Chem.*, XXXI, 258 ; comp. aussi Herz, *Katalyse* ; Ahren's, *Sammlung*, XI, Heft 3 (1906).
(131) *Zeitschr. phys. Chem.*, XLVI, 725.

grand rôle dans la biologie et dans la pratique industrielle ; d'autre part l'étude scientifique n'en est pas encore très avancée. nous ne savons même pas si nos lois stoechiométriques s'appliquent aux colloïdes.

C'est Graham qui le premier distingua les colloïdes des cristalloïdes. Dans ses recherches célèbres sur la diffusion (132), il trouva une différence très grande dans les vitesses de diffusion. Les bases, les acides, les sels et en général les corps cristallisables se diffusent très rapidement par rapport aux corps amorphes, tels que la colle, l'albumine, la silice, etc. Il put montrer que les premiers seuls traversent les membranes animales et le papier parchemin, tandis que les colloïdes sont arrêtés à peu près complètement.

On peut diviser les colloïdes en solutions colloïdales, nommées aussi hydrosols, et en corps amorphes qui éventuellement s'en sont séparés et qu'on nomme hydrogels, en raison de leur ressemblance à la gélatine (133).

Les solutions colloïdales se distinguent essentiellement des solutions ordinaires en ce que les abaissements du point de congélation par rapport à celui du solvant pur sont très minimes, ce qui s'explique peut-être par la grande valeur du poids moléculaire du colloïde, en ce qu'elles sont précipitées avec dépôt amorphe et floconneux le plus souvent par l'addition de petites quantités d'électrolytes, en ce qu'elles présentent le phénomène de Tyndall, c'est-à-dire qu'elles dispersent et polarisent fortement la lumière et qu'à l'ultramicroscope elles paraissent presque toujours formées de particules en suspension (134).

Que dans la précipitation floconneuse les phénomènes électriques jouent un rôle effectif, c'est ce qui semble résulter des faits suivants, que nous devons principalement à G. Quincke (135) : Si les corpuscules en suspension se dirigent vers l'anode sous l'influence du courant, ils sont surtout précipités par les cations, tandis qu'ils sont précipités par les anions si le courant tend à les transporter vers la cathode. On a trouvé de plus que les colloïdes de même direction ne s'influencent pas,

(132) *Ann. Chem. Pharm.*, CXXI, 1 (1862).
(133) Comp. p. ex. : Bechold, *Chem. Zeitschr.*, IV, 170 (1905).
(134) Siedentopf et Zsigmondy, *Ann. der Phys.*, (4), X, 1 (1903).
(135) *Ann. der Phys.*, (2), CXIII, 513 (1861).

tandis qu'ils se précipitent mutuellement s'ils sont transportés par le courant dans des directions opposées. En outre, il est remarquable que les cations plurivalents possèdent un pouvoir précipitant plus intense que les cations univalents. D'ailleurs ces propositions ne sont pas absolument générales. Hardy a montré (136) que l'albumine est transportée dans des directions différentes par le courant suivant qu'elle a une réaction acide ou alcaline. Si le liquide est électriquement neutre, l'albumine est coagulée le plus facilement, et, comme Hofmeister (137) et Pauli (138) l'ont observé, elle est coagulée par les sels alcalins d'une façon réversible, c'est-à-dire qu'un excès de ceux-ci la redissout, tandis qu'elle est précipitée d'une façon permanente par les sels de métaux lourds.

La façon de se comporter de l'alcool aux très basses températures (dans l'air liquide (139)) est intéressante. Il se transforme d'abord en une substance amorphe qui ne devient cristalline qu'à une température plus élevée. Quelque chose de semblable se rencontre chez beaucoup de métaux, qui cristallisent en repassant de l'état fondu à l'état liquide, tandis qu'à la température ordinaire on peut facilement les conserver sous la forme colloïdale. Faraday est le premier qui prépara un métal colloïdal (140) : il fit agir le phosphore sur des solutions de sels d'or, et il obtint des solutions d'or douées de splendides colorations. Viennent ensuite les nombreux travaux de Carey Lea (141), sur l'argent allotropique. Plus tard beaucoup d'autres se sont occupés de recherches semblables (142), parmi lesquels il faut citer spécialement Bredig (143), qui pulvérisait les métaux par l'arc électrique. Certains hydrosols métalliques par-

(136) *Zeitschr. phys. Chem.*, XXXIII, 316 (1900).

(137) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, XIV, 165 (1889), XVII, 431 (1891).

(138) *Beitr. z. chem. Phys. u. Path.*, III, 5.

(139) HOLBORN et WIEN, *Wiedemann's Ann.*, LIX, 213. LADENBURG et KRUGEL, *Ber.*, XXXII, 1818.

(140) *Pogg. Ann.*, CI, 316.

(141) *Jahresber.*, 1889, p. 578 et 581 ; 1891, p. 195 et suiv. ; 1894, p. 698 et suiv.

(142) MUTHMANN, *Ber.*, XX, 983 ; SCHNEIDER, *Ber.*, XXIV, 3370 ; XXV, 1440, etc.

(143) *Zeitschr. Elektrochem.*, IV, 514.

ticulièrement celui de l'argent (144) (collargol) et celui du mercure (hyrgol) ont déjà trouvé des applications en thérapeutique ; il en est de même de ce qu'on a appelé les préparations de Paal (145). Mais les métaux colloïdaux ont acquis aussi une importance technique : ainsi par précipitation des solutions colloïdales et compression, on prépare des fils métalliques employés dans les lampes à incandescence (146). Les travaux sur les colloïdes en général ont provoqué quelques progrès industriels : je ne citerai que l'osmose (ou mieux la dialyse) dans l'industrie du sucre ; ce qu'on nomme la pourriture de la pâte à porcelaine reçoit maintenant une explication toute différente de celle qu'on acceptait autrefois (147).

Des hydrogels nous savons relativement peu de chose ; ce que nous en connaissons de plus important, nous le devons indubitablement à van Bemmelen (148), qui a montré que l'eau qu'ils renferment n'est pas combinée chimiquement, mais qu'elle est retenue par *adsorption,* ou, comme il dit, par absorption. Des nombreux hydrates du fer, il n'en reconnaît en conséquence qu'un petit nombre comme combinaisons chimiques ; W. Fischer arrive aussi aux mêmes résultats (149), contraires à ceux de Ruff (150).

(144) Crédé, *Merck's Jahresber,* 1897, 1898, 1899, etc

(145) *Ber.,* XXXV, 2195 (1902).

(146) Kuzel, *Journ. f. Gasbel.,* XLIX, 336 (1906).

(147) Rohland, *Zeitschr. anorg. Chem.,* XLI, 325 (1904). [Cet auteur a observé que l'argile et, d'une façon générale, les pâtes à porcelaine, renferment des matières colloïdales, minérales ou organiques, qui donnent de la plasticité à la masse. Il admet que la coagulation de ces matières est accélérée par les ions H et OH ; mais l'action des ions OH n'est que temporaire, tandis que celle des ions H est permanente. Pendant la pourriture, les ions OH sont détruits par les bactéries ou les ferments ; il se forme un excès d'ions H qui augmentent la coagulation et la plasticité (T)].

(148) V. Bemmelen, *J. f. prakt. Chem.,* (2), XXIII, 324, 379 ; XXVI, 227. *Ber.,* XIII, 466. *Zeitschr. anorg. Chem.* V, 466 ; XIII, 233 ; XVIII, 14, 98 ; XX, 185 ; XXIII, 111, 321 ; XXXVI, 380, etc.

(149) Fischer, *Habilitationsschrift,* Breslau, 1907.

(150) *Ber.,* XXXIV, 3417 (1901).

FIN

TABLE DES MATIERES

TREIZIEME LEÇON

QUATORZIEME LEÇON

QUINZIEME LEÇON

SEIZIEME LEÇON

DIX-SEPTIEME LEÇON

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

R

S

T

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

INTRODUCTION

L'Histoire du développement de la Chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours est un beau livre que tout chimiste lira avec profit, et que M. Corvisy a su traduire de façon à en faire apprécier la haute valeur.

L'auteur, M. Ladenburg, par sa situation scientifique, par la variété et l'originalité de ses travaux, par son âge même qui lui a permis de connaître la grande époque de la Chimie moderne, était tout désigné pour élever à notre Science ce monument digne d'elle.

Cependant, cette œuvre a soulevé de vives critiques. On a regretté surtout que la sereine impartialité des premiers chapitres ne se retrouvât pas dans la suite et jusqu'à la fin de l'ouvrage. On a cru y discerner une préférence pour le nombre colossal des publications allemandes sans un souci suffisant de la qualité de ces travaux, et même comme un effacement systématique de tout ce qui n'est pas allemand

A la vérité, dans une œuvre aussi considérable, des omissions étaient inévitables. Tout ce qu'on peut dire, pour donner la note juste, c'est que, de toute évidence, M. Ladenburg est beaucoup plus au courant des publications allemandes actuelles que des publications étrangères contemporaines.

Cette inégalité dans l'information est très compréhensible. L'organisation du travail scientifique en Allemagne est admirable ; chaque Université est une ruche avec ses organes appropriés : laboratoires, bibliothèques, journaux, — sans parler des ressources en argent et des aides nombreux mis à la disposition des professeurs. Les publica-

tions foisonnent, coordonnées par les maîtres qui les inspirent. En France, au contraire, on fait profession d'aimer la Science mais on néglige les Savants [1]. En dehors de l'Institut Pasteur et de quelques Instituts chimiques, les moyens manquent, les élèves sont rares, les maîtres sans ressources; par suite, les travaux sont lents. Les sujets, éparpillés dans les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, dans les *Annales de Chimie et de Physique* ou le *Bulletin de la Société Chimique*, perdent, par cette dispersion, beaucoup de leur portée; ils n'arrêtent pas l'attention. Comment, dans ces conditions, un étranger pourrait-il se rendre un compte exact de l'état de la Science en France ?

Au surplus, l'empreinte que l'esprit reçoit du premier enseignement ne s'efface guère, et ce fait explique la difficulté de l'impartialité absolue. Dans chaque pays, une ambiance et des conceptions particulières créent une tournure d'esprit caractéristique et influencent le jugement.

Une idée de Liebig à laquelle nous n'attachons pas d'importance frappe un Allemand par une suite de résonnances que nous ne percevons pas. Inversement, une parole de Berthelot, une phrase de Dumas éveille chez un Français toute une succession d'idées et de souvenirs qui règlent les mouvements de sa pensée.

Ces sentiments particularistes sont respectables, précieux même, quand ils ne portent pas la marque d'un étroit parti pris. Appliqués aux changements d'une Science qui grandit vite, ils provoquent alors des appréciations dont la partialité apparente n'est peut-être pas inutile à l'évolution scientifique. D'ailleurs, ils n'empêchent pas de juger avec sérénité les œuvres fondamentales que le temps a sanctionnées; nous ne pourrions, par exemple, parler de l'œuvre de Lavoisier mieux que ne le fait M. Ladenburg lui-même.

En résumé, mon impression est que loin de chercher à effacer les divergences propres à chaque pays, il vaut mieux les étaler en toute sincérité, et les considérer comme d'autres

(1) A l'Ecole Polytechnique, par exemple, où BERTHOLLET, GAY-LUSSAC, DUMAS, FREMY, REGNAULT, CAHOURS, GRIMAUX, ... ont enseigné, le professeur n'a pas de préparateur et les règlements stricts n'autorisent pas à former des chimistes.

manières d'envisager la Science qui est belle sous tous les aspects. C'est dans cet esprit et sans idée de blâme ou de critique que je vais reprendre quelques points de l'histoire de la Chimie qui sont considérés en France comme essentiels, et qui ne semblent pas jouir de la même estime en Allemagne.

CHAPITRE PREMIER

L'Œuvre de Scheele et l'œuvre de Chevreul. — La théorie atomique et l'Ecole de Dumas. — Importance de la molécule : origine de cette expression. — Détermination des molécules. Difficultés de cette question.

La Chimie organique, dans son développement intégral, comprend l'extraction des espèces chimiques, leur détermination et leur analyse, car il faut évidemment connaître les corps avant de les classer et de les relier par des théories.

Pour isoler les espèces, Scheele, le premier, sortit de l'empirisme et de l'étroitesse des préparations particulières. L'influence de l'illustre Suédois sur la Chimie organique est comparable à celle qu'il a exercée sur la Chimie minérale. Son procédé d'extraction des acides est le premier modèle d'analyse immédiate méthodique des corps organiques, et ses études sur la glycérine ont ouvert la voie qui devait conduire à la connaissance des éthers et des corps gras.

Je ne veux pas dire que seules les méthodes générales soient intéressantes, ni que l'extraction d'un corps particulier manque d'intérêt : ce serait nier le mérite de la découverte de l'urée par Rouelle, du sucre de raisin par Proust, des tannins d'Hatchett, etc., qui sont devenus des types de corps importants ; mais il est certain que la méthode de Scheele, qui sert encore aujourd'hui à l'extraction industrielle des acides citrique, tartrique, oxalique, lactique, porte la marque d'une supériorité féconde.

Malgré les tentatives de Vauquelin et de Fourcroy, il faut arriver à Chevreul pour trouver le vrai continuateur de Scheele.

C'est de 1813 à 1815 que Chevreul exécuta ses plus remarquables travaux. Sa célébrité ne se comprendrait pas si elle tenait uniquement à sa démonstration que les graisses sont formées d'un acide uni à la glycérine [1].

Il faut se reporter à l'idée que l'on se faisait des corps gras en l'année 1813, pour saisir quel mérite il y avait alors à éclaircir l'histoire de cette classe de corps si nombreux, si usités. Pour suppléer aux difficultés et aux imperfections de l'analyse chimique, et pour ériger à cette époque les lois de la saponification, il fallait une rare sagacité. Ce n'était pas seulement une belle expérience de montrer, contrairement à Fourcroy, que la saponification s'accomplit dans le vide en l'absence d'oxygène, et qu'elle se ramène à une fixation d'eau sur les produits de la décomposition. C'était une découverte fondamentale, une véritable impulsion scientifique dont se ressent encore la Chimie organique.

A ces brillantes qualités d'investigations, il fallait joindre un sens profond de la pratique pour tirer, d'expériences de laboratoire, l'une des premières et des plus belles industries chimiques : celle des bougies stéariques qui a su résister aux coups répétés des révolutions produites dans l'éclairage par le pétrole, par l'électricité et par l'incandescence.

Pourtant ces remarquables et fructueuses recherches de Chevreul ne sont pas son meilleur titre à notre reconnaissance. Son œuvre capitale, c'est la création et l'enseignement de ses méthodes d'*analyse immédiate*, si claires et si précises qu'elles ont partout supplanté les notions imparfaites et flottantes qui régnaient à cette époque ; c'est l'application systématique aux espèces qu'il isolait de règles propres à les définir rigoureusement. « Par là, Chevreul a imposé aux Chimistes et aux Physiologistes une discipline inflexible, inconnue jusque-là dans les études de Chimie végétale et animale [2]. »

Bref, il a donné aux résultats expérimentaux les caractères qui font la certitude scientifique. Aussi voit-on, à partir de 1815, les découvertes les plus brillantes se succéder rapidement : Sertürner caractérise la morphine en 1817 ; Pelletier

(1) LADENBURG, p. 108 (4e édition).
(2) BERTHELOT Notice sur CHEVREUL, 1902, p. 48

et Caventou isolent la strychnine en 1818, la brucine en 1819, la quinine en 1820, etc .. En un mot, la Chimie des alcaloïdes suit la Chimie des corps gras et précède la découverte capitale des alcools...

Les progrès de l'*analyse élémentaire* des corps organiques ont suivi pas à pas ceux de l'*analyse immédiate*. Après M. Ladenburg qui a décrit si complètement la succession des tentatives qui ont abouti à la méthode actuelle, il ne reste rien à dire, sauf peut-être à signaler l'emploi de la spirale de platine incandescent, préconisé par MM. Breteau et Leroux, dont le résultat principal est d'activer l'opération [1].

M. Ladenburg a décrit avec une exactitude scrupuleuse la voie longue et sinueuse par laquelle a dû passer la théorie atomique avant d'atteindre au point culminant qu'elle occupe aujourd'hui. A le suivre, on constate une fois de plus combien il est vrai que les solutions simples et naturelles sont rarement celles qui se présentent les premières à l'esprit, et l'on saisit les incroyables différences de proportion que présentent les diverses parties d'un même sujet suivant que l'observateur est allemand ou français.

L'idée de *molécule*, la théorie des *substitutions* et la conception des *radicaux* sont les trois colonnes sur lesquelles repose la Chimie organique. Toutefois, les radicaux alcooliques et les radicaux fonctionnels, dont la juxtaposition explique si nettement la filiation des corps, se déduisent logiquement de la notion de *fonctions chimiques*, comme la notion de valence découle nécessairement de la *classification des métalloïdes en familles naturelles* [2]

La notion de molécule prime toutes les autres questions. Elle a pour origine, on le sait, l'hypothèse par laquelle Avogadro avait résumé les lois de Gay-Lussac. Mais il fallait la mettre en harmonie avec les phénomènes chimiques. Ce

(1) Breteau et Leroux. *Bull. Soc. Chim.* 1908, t. III, p 15.
(2) Dumas, 1827. *Ann. de Chim. et Phys.*

fut Dumas qui entreprit cette tâche difficile dont il pressentait l'importance capitale.

De même que Lavoisier avait perfectionné la balance pour prouver que la matière seule est pondérable, et pour édifier la chimie sur cette base solide, de même Dumas imagina sa méthode des densités de vapeur pour préciser la notion de molécule et y rattacher la constitution des corps. Pendant six ans, il poursuivit son œuvre et la défendit contre tous ses contemporains [1]. Puis, par une inconcevable contradiction, il l'abandonna au moment où, après avoir surmonté les difficultés les plus grandes, il venait de l'implanter avec une telle force que ses disciples Laurent et Gerhardt la maintinrent malgré lui.

Dès 1827, Dumas avait distingué avec une admirable netteté la molécule qu'il appelait *atome physique*, et l'atome élémentaire qu'il appelait *atome chimique*. Il avait même établi par un raisonnement analogue à celui que nous retrouverons dans le *Mémoire de Gaudin*, que la molécule de chlore et la molécule d'hydrogène renferment nécessairement deux atomes. Dans sa classification des corps en familles naturelles, il n'avait pas hésité à rapprocher l'azote d'éléments aussi disparates que le phosphore et l'arsenic, quand, tout à coup, ses déterminations relatives à la vapeur de mercure le déroutèrent.

La valeur 16 attribuée à l'atome d'oxygène, obligeait, d'après les considérations chimiques incontestables de Berzelius, à donner à l'atome de mercure la valeur 200, tandis que Dumas déduisait de la densité de vapeur de ce métal le nombre 100. « La chaleur diviserait donc, disait-il, les particules plus que l'action chimique, et il faudrait dire que les atomes de mercure se divisent en deux pour constituer les particules de mercure gazeux. »

Dumas s'arrêta devant cette difficulté au moment même où un savant modeste, Gaudin, la levait en précisant le sens de termes qui, depuis lors, sont restés universellement en usage. Le *Mémoire de Gaudin* a paru aux *Annales de Chimie et de Physique* de 1833 [2]. Il a été réédité par Grimaux en 1884 [3]. En voici les passages les plus saillants :

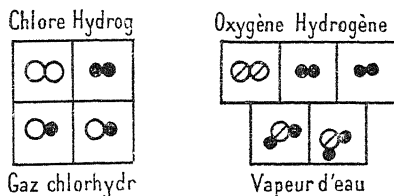
(1) LADENBURG, 4e éd. Traduction Corvisy, p. 98.
(2) GAUDIN, *Ann. de chim. et de phys.* 1833, 2e série... Tome 52, p. 113.
(3) E. GRIMAUX, *Théorie et notations chimiques*, Dunod, 1884.

« Pour rendre le langage plus précis..., nous établirons, dit Gaudin, une distinction bien tranchée entre les mots *atomes et molécules*, et cela avec d'autant plus de raison que si on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

« Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, un point matériel essentiellement indivisible ; tandis que la molécule sera un groupe isolé d'atomes en nombre quelconque.

« Nous appellerons biatomique, triatomique, etc. la molécule composée de 2, 3 atomes... »

« .. A la même pression et à la même température, les molécules sont à la même distance... D'autre part, une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore, donne 2 molécules de gaz hydrochlorique. Pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celle des composants, il faut et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux. Ce sont ces moitiés que nous tiendrons pour atomes, de sorte que les molécules hydrogène, chlore, acide hydrochlorique sont biatomiques, au moins. »

Gaudin donnait les figures suivantes pour imager son idée :

et, discutant le cas de la densité de vapeur du mercure, il ajoutait :

« La densité de vapeur du mercure rapportée à l'oxygène est 6,321. Or nous comparons une molécule de mercure à une molécule biatomique d'oxygène ; mais si nous rapportions le poids de la molécule de mercure à l'atome d'oxygène, il serait le double soit 12,642. Or ce nombre est le poids atomique adopté par tous les chimistes : Donc la vapeur de mercure est monoatomique, donc ses particules sont des atomes. »

Il est impossible d'être plus clair, et l'on connaît les sanc-

tions qu'ont apportées aux affirmations de Gaudin la théorie de Clausius, et les expériences de Kundt et Warburg.

Il faut dire cependant qu'une autre objection, oubliée aujourd'hui, quoique de grande importance, se dressait aussi contre la notion moléculaire.

En prenant comme unité de volume, le volume occupé par 8 d'oxygène, l'atome d'hydrogène H occupe le volume 2, et la plupart des composés ont des formules dont la densité de vapeur correspond à 2 ou à 4 volumes : l'eau $HO = 9$ correspond à 2 volumes ; le gaz chlorhydrique HCl à 4 volumes, etc... L'idée de rapporter tous les corps à 4 volumes n'était cependant pas toute indiquée, parce que la formule chimique de quelques composés bien définis ne répondait ni à 2 ni à 4 volumes. Ainsi l'acide acétique, monobasique, ayant une densité de vapeur correspondant à 3 volumes, ne pouvait rentrer dans le type $HO = 2$ vol. ni dans le type $HCl = 4$ vol. en conservant sa basicité incontestablement établie. Cahours leva cette difficulté, en montrant que la densité de l'acide acétique était anormale entre 120 et 130 degré et qu'elle prenait invariablement la valeur correspondante à 4 volumes, au dessus de 200 degrés (Thèse inaugurale, 1844).

Malgré la clarté du *Mémoire de Gaudin*, Dumas persista à méconnaître l'idée de molécule et ses conséquences qu'auparavant il avait émises et propagées avec son talent de parole et l'entraînement de son imagination créatrice. Bien plus, il en devint l'adversaire irréductible :

« Si j'en étais le maître, disait-il, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience, et jamais en Chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience [1] ».

Ce revirement eut des conséquences considérables, et faillit entraîner la ruine de la théorie atomique ; car « vers 1840, la théorie atomique était abandonnée par la plupart des chimistes comme un édifice instable, bâti sur un terrain mouvant [2]. »

(1) DUMAS, *Philosophie chimique*, 2e édition, p 315.

(2) LADENBURG, 4e édition, p 100 — L'opposition de DUMAS eut, en tout cas, des conséquences déplorables sur le développement de la Chimie organique en France, parce que la haute situation et l'autorité de DUMAS jointe à la centralisation de l'enseignement imposèrent partout les équivalents

Même Liebig [1] y avait renoncé pour adopter les équivalents de Wollaston et de Gmelin. Elle fut sauvée par deux hommes d'une énergie indomptable, qui surent opposer à l'autorité la plus tranchante, la conviction la plus inébranlable. Ni « la façon très énergique avec laquelle Liebig s'exprimait contre Laurent [2] », ni l'hostilité de Dumas, n'empêchèrent son élève, si bien formé mais si indocile, de défendre à la fois les substitutions et la supériorité de la conception moléculaire contre Berzelius, contre Liebig, contre Dumas même [3], ni Gerhardt de l'appuyer avec ardeur et parfois une âpre violence [4]

A ces deux vaillants qui moururent à la peine, on ne rendra jamais trop éclatant hommage.

Les erreurs des grands esprits scientifiques comportent mal-

de Gmelin. et l'emploi des radicaux réels. Or il est facile de se convaincre que ceux-ci se réduisent à peu près exclusivement à l'éthylène et à ses homologues, et ne forment qu'une classe particulièrement restreinte parmi ceux de Gerhardt Aussi l'avantage de considérer l'alcool comme un hydrate d éthylène $C^2H^4 H^2O$ et l'acide formique comme un hydrate d'oxyde de carbone $CO.H^2O$, ne compensait-il pas l'étroitesse d'une hypothèse qui limitait considérablement le champ des investigations C'est sans doute pour ce motif que Berthelot qui, pendant si longtemps, s'était fait le champion des idées de Dumas, s'est finalement rallié à celles de Gerhardt dont le célèbre *Traité de Chimie organique*, proscrit dans l'enseignement secondaire, avait néanmoins propagé l'esprit parmi quelques dissidents . Cahours, Chancel et surtout Wurtz et ses disciples A. Gautier, Grimaux, Schutzenberger.

(1) Ladenburg, p. 115, note 15 ; et p. 177, note 43.

(2) Ladenburg, p. 140

(3) Dumas. *Philosophie chimique*, 2e édition, note de la p. 384 A Laurent relégué à la Monnaie, on refusait la chaire du Collège de France et le laboratoire dont il avait besoin.

(4 Pour avoir idée de cette violence, il suffit de lire la note insérée par Gerhardt en 1847, au bas de la neuvième lettre, dans la traduction qu'il donnait des « Lettres de Liebig sur la Chimie » :

« Vous avez raison, M. Liebig, en vous exprimant, comme vous le faites, contre tout système prohibitif, contre tout acte d'oppression Mais il faudrait aussi pratiquer vous-même les principes que vous prêchez ; il ne faudrait pas exercer dans la science cette inquisition puérile qui cherche à étouffer au seuil de votre laboratoire toute idée n'émanant pas de vous, toute opinion différant de la vôtre ; il ne faudrait pas surtout, comme l'a si bien dit un chimiste hollandais de votre connaissance, « ressembler à ce bourreau qui attache les hérétiques à la potence, et les flagelle pour leur faire abjurer leur foi. »

gré tout des enseignements précieux. Sans doute, l'expérience prime tout en Chimie. Elle est le point de départ et « donne seule la certitude », dit M. H. Poincaré ; mais l'expérience reste stérile si, demeurant isolée, sans lien avec aucune autre, elle n'est animée par une idée philosophique, par un principe directeur qui en élargit le champ. Certes, les Alchimistes savaient que les métaux augmentent de poids par oxydation, Stahl lui-même l'avait constaté ; mais ce n'est point l'exactitude des pesées, c'est l'*idée* que la matière seule est pondérable qui a fait la Chimie de Lavoisier. C'est encore l'*idée de molécule* avec les conséquences qu'elle comporte qui a fait la Chimie organique.

La notion de molécule est en effet le support principal de toutes les conceptions de la Chimie actuelle : celle d'atome n'est que secondaire. Cela est tellement vrai que bien longtemps avant d'employer les poids atomiques de Gerhardt $C = 12$ et $O = 16$, les chimistes appliquaient exactement les principes usités aujourd'hui. Cahours les exposait en faisant usage des équivalents[1]; et, cinq ans après la mort de Gerhardt, Kékulé lui-même se servait encore des symboles de Gmelin et écrivait l'acéto-nitrile C^2H^3 (C^2Az) avec $C = 6$.

Par conséquent c'est la molécule et non pas l'atome qui caractérise les doctrines actuelles, et le nom de *théorie atomique* sous lequel on les désigne est impropre. C'est celui de *théorie moléculaire* qu'il conviendrait de leur donner.

(1) CAHOURS. *Traité de Chim. génér.* 2e éd. 1860.

CHAPITRE II

Les fonctions chimiques. — Mémoire de Dumas et Peligot. — Découverte du Benzoyle. — L'entente entre Dumas et Liebig. — Les radicaux et leur définition par Gerhardt. — La classification des métalloïdes et la valence. — Lettre de Liebig a Dumas. — Extension des substitutions aux radicaux et filiation des corps.

La notion de fonction chimique a été établie par Dumas et Peligot en 1835, dans leur Mémoire sur l'alcool méthylique qui contient en germe toute la Chimie organique [1].

Après avoir décrit son oxyde, ses éthers (chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique, etc.) et montré que, par oxydation, l'esprit de bois se transforme en acide formique, comme l'alcool ordinaire se transforme en acide acétique, Dumas et Peligot concluent qu'il est impossible, si l'on veut grouper toutes ces combinaisons, « d'éviter l'hypothèse d'un radical hydrocarboné, le plus simple de tous », qu'ils appellent méthylène [2]. L'alcool n'est plus alors un corps isolé, c'est un type jouissant d'un ensemble de propriétés qu'il partage avec d'autres composés analogues, et qui déterminent un caractère fonctionnel.

Ce mémoire magistral ouvre l'ère des découvertes de Cahours, de Wurtz, de Malagutti, de Piria, de Cannizzaro, de Chancel... qui sans cesse accroissent le nombre des radicaux hydrocarbonés auxquels se rattache tout alcool. Dumas voit en eux la Clef de la Chimie organique au moment où Liebig

(1) Dumas et Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1835, t. LVIII.
(2) *Loc. cit.*, p. 13 et 14.

et Woehler, à la suite de la découverte du benzoyle, proclament de leur côté l'importance des radicaux.

En 1837, l'accord entre l'Ecole allemande et l'Ecole française est si complet que Dumas et Liebig publient en collaboration leur Mémoire, dans lequel ils concluent (*Compt. Rend.*, p. 567), que :

« *La chimie organique présente des radicaux qui jouent le même rôle que les métaux ou les métalloïdes. Ces radicaux se combinant entre eux ou avec les corps simples donnent naissance à toutes les combinaisons organiques .. La Chimie organique se résume donc dans la recherche de ces radicaux et de leurs propriétés.* »

Au fond, Dumas et Liebig ne s'entendaient pas sur la définition des radicaux. Dumas, persuadé qu'on devait rester dans les limites de l'expérience, les voulait réels, isolables, comme le cyanogène ; Liebig tenait pour les radicaux hypothétiques, dont l'ammonium était le prototype et le benzoyle un modèle.

Par une singulière ironie des faits, tandis que Bunsen, disciple de Liebig, retirait le cacodyle à l'état de liberté des dérivés arsénicaux de Cadet, — et son Mémoire de 1843 est encore considéré en Allemagne [1] comme le couronnement de la théorie des radicaux, — les élèves de Dumas, eux, accumulaient les radicaux hydrocarbonés et acides, tous hypothétiques.

Et rien, je crois, mieux que cette remarque, ne montre combien secondaire était la question si grossie de l'existence *réelle* ou *hypothétique* des radicaux. Elle n'avait pas plus d'importance que la question de la vraie valeur des poids atomiques, méconnue d'ailleurs par Liebig tout autant que par Dumas, puisque les deux Maîtres, quelques années après l'entente de 1837, s'étaient ralliés aux idées de Gmelin.

La solution du différend se trouvait dans une définition des radicaux suffisamment large pour embrasser tous les faits. Ce sont les travaux de Laurent et de Gerhardt qui l'ont fournie : « Laurent, par la théorie des noyaux, a accentué la variabilité des radicaux, affirmée aussi plus tard par Dumas. De son côté, Gerhardt a montré la possibilité d'introduire

(1) LADENBURG, p. 119.

deux radicaux dans une même substance [1] », et il a formulé, vers 1839, le principe qui, acquis définitivement par la science [2], a donné depuis lors tant de remarquables résultats : Si dans une molécule on isole un atome d'hydrogène, le résidu qui lui fait équilibre est équivalent à cet atome ; c'est donc un radical monovalent. Dans l'ammoniaque NH^3 ou NH^2H, dans l'eau HO.H, dans le méthane CH^3H, etc... les résidus NH^2, OH et CH^3 sont des radicaux monovalents, et par extension, les radicaux acides, dus à Gerhardt lui-même, sont monovalents : C^2H^3O faisant équilibre au radical (OH) monovalent dans l'acide correspondant. De plus, le résidu qui fait équilibre à deux atomes d'hydrogène est un radical bivalent, comme ceux qu'entrevoyaient Williamson et Wurtz, tels sont : NH, CH^2, O, etc...

En présence d'une définition si précise, il devenait inutile de procéder à la recherche des radicaux, comme le prescrivaient Dumas et Liebig dans leur Mémoire de 1837. Chaque molécule en fournit de monovalents et de polyvalents; la question même de savoir si les radicaux sont réels ou hypothétiques ne se pose plus : la définition de Gerhardt supprime ce détail.

Il faut dire cependant que la notion de valence, qui apparaît ici comme fondamentale, a son origine dans un Mémoire de Dumas dont je vais parler. Avant que Dumas n'eût distingué l'atome de la molécule, la détermination des poids atomiques était des plus ardues. Le principe de l'équivalence était impuissant à tout expliquer : l'azote $N = 14$ équivalant à $O = 8$ d'oxygène, se combinait à $H^3 = 3$ et non à $H = 1$. « Même quand il n'existe qu'un seul composé, l'hypothèse que la combinaison est formée d'un atome de chacun des éléments composants est arbitraire, il faut surtout tenir compte des propriétés de l'atome », avait dit Berzelius en discutant les règles de Dalton.

Pour obéir à cette prescription, Marignac avait appliqué aux atomes la découverte de Mittscherlisch sur l'isomorphisme. Il avait déjà rapproché l'étain et le titane du silicium quand, en 1827, Dumas publia la classification des métalloïdes, qui fixait les propriétés fondamentales des atomes tels

(1) LADENBURG, p 169.
(2) LADENBURG, Trad. Corvisy, p. 206 et p. 170.

qu'il venait de les définir, et qui substituait à la notion d'équivalence celle de la *capacité atomique pour l'hydrogène*, ou *valence* [1]. « Toutes les considérations que je viens d'invoquer, concluait-il [2], permettent d'adopter la classification suivante :

1er GROUPE	*Hydrogène.*			
2e GROUPE	*Fluor*	*Chlore*	*Brome*	*Zode*
3e GROUPE	*Sélénium*	*Soufre*	APPENDICE	*Oxygène*
4e GROUPE	*Phosphore*	*Arsenic*	APPENDICE	*Azote*
5e GROUPE	*Bore*	*Silicium*	APPENDICE	*Carbone.* »

En dehors du bore, mieux connu aujourd'hui, rien n'a été changé à ce tableau, auquel Dumas a subordonné le plan de son *Traité de Chimie appliquée aux Arts*, publié en 1828.

Par la comparaison des composés hydrogénés gazeux, Dumas exprimait que le caractère fondamental des éléments du premier groupe réside dans le pouvoir de former avec l'hydrogène une molécule de type Cl.H ; celui des éléments du second groupe par la propriété de former avec l'hydrogène une molécule de type $O.H^2$; tandis qu'il attribuait aux composés de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, le type XH^3 etc. L'équivalence des éléments disparaît donc par le fait que les atomes de chlore, d'oxygène et d'azote se combinent avec des nombres inégaux d'atomes d'hydrogène C'est ce que reconnaît M. Ladenburg, quoiqu'il ne mentionne pas la classification de Dumas, quand il écrit : « La théorie de la valence pouvait et devait s'établir dès qu'on distinguait l'atome de l'équivalent [3]. »

Non seulement le principe de cette classification ruinait la notion d'équivalence en lui substituant la notion de valences multiples, que Graham en 1833 étendit aux composés phosphoriques, et que Berthelot devait plus tard appliquer aux alcools polyatomiques, mais il ne tardait pas à fournir à Gerhardt les types fondamentaux de la Chimie organique. C'est évidemment à cette haute portée des idées de Dumas

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIII, 1827. — Sur quelques points de la théorie atomistique.

(2) *Traité de Chim. appliqué aux Arts*, Intr., p LXXVII.

(3) *Hist. du dével. de la Chim.* Trad Corvisy, p. 227

que Liebig rendait hommage dans la lettre suivante qui fait plus d'honneur à son haut esprit que celle où, sous le nom de S. C. H. Windler, il se moquait de Dumas « d'une façon acerbe » [1].

Mon cher Dumas,

« Depuis plus d'un quart de siècle, une destinée particulière imprime la même direction à nos efforts dans la Science à laquelle nous avons consacré notre vie. Bien que les moyens d'arriver au but commun aient souvent été différents, nous nous sommes cependant toujours rencontrés, et nous nous sommes tendus la main au moment même de l'atteindre.

« Non seulement votre pays, mais le monde scientifique entier reconnaît l'étendue, la profondeur, l'importance de vos travaux et de vos découvertes ; personne, toutefois, n'apprécie mieux que moi les difficultés que votre génie a dû surmonter pour parvenir aux résultats précieux qui forment en grande partie la base de notre science moderne. Vous n'êtes jamais descendu dans l'arène sans triompher des obstacles contre lesquels vous aviez à lutter.

« Permettez-moi, en témoignage de ma haute estime pour les services que vous avez rendus à la Science et au Monde, de vous dédier cet ouvrage où j'ai essayé de populariser des doctrines auxquelles vous avez une si large part.... ». Giessen, 1851, juin.

Il convient maintenant de faire connaître le mécanisme qui, suivant Gerhardt, permet d'introduire les radicaux dans la molécule. M. Ladenburg a magistralement écrit l'histoire de la théorie des *substitutions*, cette grande découverte de Dumas. Il a montré comment Laurent en a tiré l'idée de l'architecture moléculaire, et comment Dumas s'est rallié à cette conception, après l'avoir combattue, dès que la découverte et l'étude de l'acide trichloracétique eurent levé tous ses doutes. Or, c'est sur l'extension des phénomènes de substitutions aux radicaux composés que Gerhardt a basé le maniement de ces groupements complexes.

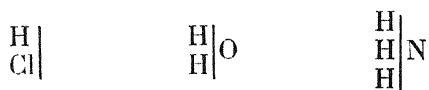
Lorsqu'on met en évidence les radicaux hydrocarbonés, la notion d'homologie, préconisée par Gerhardt [2], montre que *tout corps dérive d'un carbure par substitutions de radicaux*

(1) Ladenburg, p. 169.
(2) Ladenburg, p. 205.

fonctionnels à l'hydrogène. Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter un coup d'œil sur le tableau ci-dessous qui n'est autre que son tableau d'homologie, où l'on a mis en évidence les radicaux alcooliques.

Carbures ou hydrures	Chlorures substitutions directes	Alcools	Amines	
		substitutions	indirectes	
—	—	—	—	
CH^3H	CH^3Cl	CH^3OH	CH^3NH^2	etc.
C^2H^5H	C^2H^5Cl	C^2H^5OH	$C^2H^5NH^2$	»
C^3H^7H	C^3H^7Cl	C^3H^7OH	$C^3H^7NH^2$	»

Ce n'est pas par cet artifice, j'en conviens, que Gerhardt est arrivé à formuler sa règle. Il faisait l'inverse. Partant des types empruntés à la classification des métalloïdes, et du rapprochement fait par Laurent entre l'eau, l'alcool et l'éther, il substituait les radicaux hydrocarbonés, ou les radicaux acides qu'il avait découverts, dans les types des familles du chlore, de l'oxygène ou de l'azote :

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right| \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right|N$$

Mais l'extension de l'idée de substitution aux radicaux composés qui résume la Chimie organique n'en restait pas moins acquise. Elle s'implantait, malgré tout, avec une telle vigueur, qu'en 1849 Wurtz n'hésitait pas à considérer l'éthylamine comme une ammoniaque substituée, conformément à la dernière colonne du tableau ci-dessus qui donne l'expression du type ammoniaque généralisé par substitution de radicaux à l'hydrogène.

Pendant cette période décisive, Liebig abandonnait la théorie atomique, et quelques années après l'entente de 1837, sous le nom de S. C. H. Windler, il tournait en dérision la théorie des substitutions [1]. Il devient alors difficile d'attribuer à l'illustre savant allemand la moindre influence sur la portion capitale de l'œuvre de Gerhardt qui repose sur cette dernière découverte.

En revanche, on voit combien il est difficile de séparer

(1) LADENBURG, p. 169.

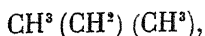
Dumas de ses disciples, surtout quand on songe à l'influence des conversations et des idées échangées dans l'intimité du laboratoire entre un tel Maître et de tels disciples.

Quelques échos des aperçus lumineux que Dumas répandait autour de lui, sont cependant parvenus jusqu'à nous. On sait la réponse immédiate qu'il fit à Wurtz étonné de ne trouver dans la décomposition des éthers cyaniques qu'une quantité d'acide carbonique égale à la moitié de celle qu'aurait dû fournir le carbone de la molécule décomposée : « Votre acide carbonique n'est sans doute pas de l'acide carbonique, ou votre ammoniaque n'est pas de l'ammoniaque. » En effet, l'ammoniaque de Wurtz était la méthylamine, le type des amines grasses.

J'ai entendu une réponse analogue qu'il fit à Schutzenberger à propos de recherches, — auxquelles j'étais mêlé, — sur la transmutation des éléments : « Si vous trouvez un poids d'acide carbonique supérieur à celui que devrait fournir le poids de charbon que vous brûlez, c'est peut-être que le gaz recueilli dans votre expérience renferme de l'acide percarbonique ». Personne alors ne soupçonnait pourtant l'existence de l'acide percarbonique.

Il faut louer M. Ladenburg d'avoir mis en lumière, dans son livre, la difficulté d'atteindre un but auquel la logique conduirait naturellement.

Il est certain, par exemple, que Kolbe a établi en 1860 la notion d'alcool secondaire, vérifiée par un beau travail de Friedel, quoique le savant allemand « n'ait jamais fait de distinction entre la molécule, l'atome et l'équivalent » [1]. Cependant l'existence des alcools secondaires est une conséquence forcée de cet énoncé de Laurent : « qu'une substitution de radicaux hydrocarburés dans le gaz des marais donne, répétée à l'infini, tous les carbures d'hydrogène, d'où dérivent les autres combinaisons » [2] ; car il est bien évident que la chaîne

$$CH^3 (CH^2) (CH^3),$$

fournit deux radicaux différents, suivant qu'on enlève H au

(1) LADENBURG, p. 227.

(2) OSTWALD. *L'évolution d'une science*, Traduction de Dufour, p. 137.

groupe CH^2 ou à l'un des groupes CH^3 ; par conséquent la substitution de ces deux radicaux à l'hydrogène du type eau correspond à deux alcools différents. Il est vrai que cette conséquence ne paraît évidente qu'à la condition de laisser apparente la trace de chaque substitution, et que cette idée n'a pris corps qu'à la suite des recherches magistrales de Frankland, et des réalisations méthodiques imaginées par Wurtz (*Traitement des iodures alcooliques par le sodium*) [1].

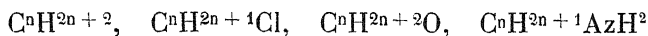
Voilà, certes, un exemple qui montre bien que la route la plus directe est rarement celle où le chercheur s'engage de prime abord.

La lenteur avec laquelle les idées scientifiques les plus justes arrivent à s'imposer se retrouve même dans l'histoire des conceptions d'un novateur. Gerhardt n'a pas imaginé d'emblée le type eau. Avant lui, Laurent en avait rapproché l'oxyde de potassium et la potasse caustique ; puis Williamson y avait rattaché les alcools, les éthers et même les acides minéraux. Ce n'est qu'à la suite des recherches de l'illustre savant anglais que l'usage du type eau s'est implanté dans la science, et que Gerhardt l'a élargi et l'a étayé sur les autres types.

Aussi est-ce avec raison que M. Ladenburg insiste sur certains travaux qui nous semblent aujourd'hui secondaires, mais qui ont eu leur part d'influence à l'époque de leur apparition.

Quoi qu'il en soit, à la mort de Gerhardt (1856) qui suivit d'un an celle de Laurent, la période d'incubation de la Chimie organique était terminée. C'est évidemment grâce à l'impulsion de ces deux profonds esprits que les principes sur lesquels repose cette science, dont l'élaboration dura trente ans à peine, ont donné si rapidement les résultats variés qu'on ne cesse de multiplier à l'infini.

Remarquons enfin que le tableau d'homologie de Gerhardt rattache tout naturellement les corps organiques aux corps minéraux. Les séries :

$$C^nH^{2n+2}, \quad C^nH^{2n+1}Cl, \quad C^nH^{2n+2}O, \quad C^nH^{2n+1}AzH^2$$

quand on y fait $n = 0$, se réduisent l'hydrogène, à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à l'ammoniaque.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3, t. 44, p. 275.

Ainsi, des corps minéraux les plus simples, l'évolution des corps matériels s'étend, par les substitutions, aux espèces organiques les plus compliquées. C'est la grandiose conception que l'on méconnaît implicitement quand on prétend que l'hypothèse du *carbone tétravalent* a fait disparaître les types de Gerhardt. Cette affirmation, d'ailleurs, comme nous allons le voir, n'est même pas exacte.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NOTION D'ATOME. — TÉTRAVALENCE DU CARBONE. — SON INSUFFISANCE. — L'APPOINT APPORTÉ PAR BERTHELOT. — LES CYCLES DE KÉKULÉ ET LES ÉDIFICES MOLÉCULAIRES. — L'ŒUVRE DE PASTEUR : ISOMÉRIES PHYSIQUES. — INTERPRÉTATIONS ET EXTENSIONS. — APPENDICE : LE CARBONE DIVALENT.

En affirmant, comme je l'ai fait plus haut, que la notion de molécule est le fondement des théories de la Chimie organique, je n'entends pas dire que la notion atomique n'a aucune utilité. Je crois au contraire que des travaux comme ceux de Kopp sur les volumes atomiques, ou ceux de Landolt sur la réfraction des éléments ont un intérêt considérable que le temps ne fait qu'affermir. Néanmoins ces recherches sur les qualités atomiques impliquent la connaissance des poids moléculaires, puisque « l'atome est la plus petite quantité d'un élément qui se trouve *dans les molécules* où il entre ». C'est en vertu de cette définition que les équivalents $C = 6$ ou $O = 8$ de Gmelin, qui se présentent toujours en nombres pairs, ont été doublés par Gerhardt, et remplacés définitivement par les valeurs atomiques C = 12, O = 16.

Sans ce changement, et sans la réforme des poids atomiques des métaux que Cannizzaro a basée sur la loi de Dulong et Petit, les recherches de Kopp et de Landolt eussent manqué de base, et le tableau de Mendeléieff n'existerait vraisemblablement pas.

Dans le domaine de la Chimie organique, le poids atomique de Gerhardt C = 12 mettait en relief la tétravalence de l'atome de carbone, c'est-à-dire le type CH^4 de la classification de Dumas. Aussi, peu d'années après la mort prématurée de Gerhardt, quand son célèbre *Traité de Chimie organique* eut

propagé ses idées fondamentales, on vit partout à la fois surgir ce type CH^4 : en Allemagne avec Kékulé, en Amérique avec Couper, en Russie avec Boutlerow.

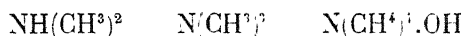
Ce type plus général ne change d'ailleurs rien aux principes, car introduire CH^3 dans NH^3 ou substituer NH^2 dans CH^4 est une opération comparable à l'interversion de l'ordre des facteurs dans un produit. Il nous a suffi (page 17) de mettre en évidence les radicaux alcooliques C^nH^{2n+1} dans le tableau d'homologie de Gerhardt, pour arriver à la seconde forme de substitutions. Et si Gerhardt avait laissé dans chaque radical hydrocarboné qu'il introduisait dans ses types la trace des séries de substitutions qui, d'après Laurent, relient à CH^4 tout carbure générateur de radicaux, il eut été en possession de formules de constitution identiques à celles dont on se sert actuellement.

En reprenant notre comparaison avec l'arithmétique, et en assimilant les radicaux élémentaires à des nombres premiers, on comprendra aisément l'affirmation qui précède.

Ecrire $35 \times 7 = 7 \times 5 \times 7$ c'est indiquer l'existence de deux facteurs identiques dans le produit. Par la modification de l'un ou de l'autre facteur 7, le produit subira les mêmes variations. De même, en écrivant le propane $C^2H^5.CH^3$ sous la forme $CH^3.CH^2\text{-}CH^3$, on exprime que ce carbure, renfermant deux constituants identiques, un changement apporté à l'un ou à l'autre radical CH^3 donne des résultats identiques.

Le type CH^4, loin d'ailleurs d'absorber complètement les autres types de Gerhardt, est absolument étranger à certains dérivés du type NH^3. L'hydroxylamine : $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$, l'hydrazine $\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}$ ne s'y rattachent manifestement pas, puisque ces corps sont exempts de carbone.

Les amines d'Hoffmann, elles aussi, quoiqu'elles renferment cet élément,

$$NH(CH^3)^2 \qquad N(CH^3)^3 \qquad N(CH^3)^4.OH$$

relèvent exclusivement du type NH^3.

La tétravalence du carbone n'est même pas indispensable à la connaissance de la constitution de certains composés non saturés ; car l'hypothèse de Gérhardt implique la possibilité

de substituer le résidu CH‴ du méthane à trois atomes d'hydrogène d'une autre molécule de méthane pour donner l'acétylène CH (CH‴), par exemple. Toutefois la tétravalence a conduit à la conception des formes cycliques, en particulier de l'hexagone de Kékulé, qui a rendu tant de signalés services; et il n'est pas douteux qu'en assimilant les substitutions à des liaisons en rapport avec la valence, on a simplifié les schémas au point qu'ils sont devenus un véritable instrument de recherches. On aurait difficilement conçu par un autre moyen la belle synthèse de la pipéridine réalisée par M. Ladenburg en partant de la cadavérine, et qui, l'une des premières, a relié les alcaloïdes de la série grasse aux composés cycliques.

L'histoire des composés cycliques, pourtant, ne se résume pas dans une simple application de la tétravalence du carbone.

S'il est juste de dater de cette conception l'extension de la notion de valence en Chimie, il convient aussi de remarquer qu'en dehors d'elle, Berthelot a bâti sur un plan différent un édifice qui, de son côté, n'a pas été sans influence sur le développement de la Chimie des cycles.

Persuadé que les espèces chimiques extraites du règne végétal, ou animal, obéissent aux mêmes lois que les corps minéraux, il chercha à les reproduire par synthèse, en partant d'éléments purement minéraux et contrairement à l'idée de *force vitale* préconisée par Liebig [1]. C'est ainsi qu'il obtint, en particulier, l'acide formique par combinaison directe de l'eau avec l'oxyde de carbone $CO + H^2O$, l'alcool par la combinaison de l'éthylène C^2H^4 avec l'eau [2], et que M. Jungfleisch a réalisé l'acide tartrique racémisé, en partant d'acétylène issu de la combustion incomplète du gaz d'éclairage.

D'autre part, non moins frappé de la nécessité prescrite par Dumas [3], de rattacher les corps organiques aux hydrocarbures, Berthelot porta ses efforts sur la reproduction de cette classe de corps. La synthèse de l'acétylène, qu'il obtint en faisant jaillir l'étincelle électrique entre deux pôles de char-

(1) LIEBIG. *12e Lettre sur la Chimie* Trad. GERHARDT, p. 127-128.

(2) Cette synthèse est à tort attribuée à HENEL, comme M. JUNGFLEISCH l'a démontré. *Revue des Sciences*, 1909, p. 129.

(3) Dans le mémoire de 1885 sur l'alcool méthylique.

bon dans une atmosphère d'hydrogène, lui permit de reproduire, entre autres, deux carbures fondamentaux : l'éthylène par hydrogénation, et la benzine par polymérisation [1].

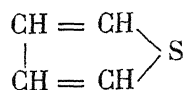
Après ses recherches si fécondes sur la glycérine, exposées par M. Ladenburg [2], après la découverte des fonctions polyalcooliques dans les hexites et dans les glucoses, cette synthèse de la benzine venait marquer une date dans la Science [3].

La polymérisation obtenue $3C^2H^2 = C^6H^6$, indiquait pour la première fois une symétrie dans la disposition des radicaux constitutifs de la benzine. Cette symétrie a été postérieurement exprimée par l'hypothèse de Kékulé [4], mais la conception plus complète et si précise du savant allemand, ne doit pas effacer la portée de la synthèse de Berthelot.

Celle-ci est si intimement liée à la conception des composés cycliques que, pour établir la constitution hexagonale de la pyridine, Sir W. Ramsay l'a prise pour modèle en polymérisant, par la chaleur, un mélange de deux molécules d'acétylène et d'une molécule d'acide cyanhydrique [5].

$$2\,C^2H^2 + H.CAz = C^5H^5Az$$

Plus tard encore V. Meyer, pour établir le cycle pentagonal du thiophène a suivi la même voie. De la condensation de deux molécules d'acétylène sur un atome de soufre, il a conclu au schéma [6] :

```
CH = CH\
|        >S
CH = CH/
```

Il est remarquable que les synthèses des homologues de la benzine faites par Fittig et Tollens ou par Friedel et Crafts, que la découverte des alcools aromatiques par Cannizzaro et par Grimaux, aient apporté au principe des substitutions de Laurent une confirmation inattendue. Elles ont en effet prouvé

(1) *Compt Rend.*, 1862.
(2) Ladenburg, p. 230, 231.
(3) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, IV, t. 9, p. 469. *Compt. Rend.* 1862.
(4) Kékulé, *Ann. der Chem. un Pharm.*, t. 137.
(5) Ramsay, *Berichte*, t. 10, p. 736.
(6) Meyer, *Berichte*, t. 16, p. 2176.

qu'en substituant une chaîne paraffinique dans la benzine ou dans tout autre cycle on n'altère ni les propriétés fondamentales du noyau benzinique, ni celles de la chaîne longue : en un mot, les deux édifices moléculaires, noyau benzinique et chaîne paraffinique, en se groupant, conservent leurs propriétés caractéristiques essentielles. Ainsi, nous avons vu que tout composé organique renferme un squelette hydrocarburé auquel la substitution d'un radical fonctionnel communique des propriétés spéciales. Cette carcasse moléculaire, qui conserve l'empreinte du carbure générateur, c'est-à-dire la forme de l'édifice, comme disait Laurent, se retrouve dans les isomères de position, avec une stabilité suffisante pour se transporter, sans changement, d'un composé à un autre. Cette stabilité, en rapport avec le principe de Laurent, donne le moyen de reconnaître à quelle série appartient un dérivé bisubstitué de la benzine, c'est-à-dire un moyen de déterminer les positions relatives des radicaux substitués ; et une fois de plus apparaît la puissance des principes posés par l'Ecole de Dumas.

C'est au génie des hommes qui l'ont fondée que la Chimie organique doit sa perfection, c'est-à-dire sa fécondité. La portée des premiers principes qu'ils ont énoncés s'est, en effet, étendue bien au-delà du champ dans lequel ils opéraient.

Celui de la dissymétrie moléculaire énoncé par Pasteur les complète et fournit un nouvel exemple de l'impulsion irrésistible que le génie imprime à la Science, en l'orientant vers des voies nouvelles.

On sait comment, après avoir eu l'intuition de l'existence d'un acide tartrique lévogyre et de celle d'un acide inactif par nature, Pasteur découvrit ces deux corps. On sait comment, de la dissymétrie cristalline, il passa à la dissymétrie moléculaire, en se basant sur la polarisation rotatoire des liquides que Biot avait découverte.

Il comparait l'acide paratartrique au corps humain [1] qui a un plan de symétrie passant par le milieu du front

(1) Voir en particulier sa Conférence à la Société chimique, 22 déc. 1883, p. 29.

et du nombril ; mais dont les parties qui sont à droite et celles qui sont à gauche n'ont pas de plan de symétrie et ne peuvent être superposées. Ces parties constituantes sont assimilables à l'acide droit et à l'acide gauche, et on peut les figurer en situant les atomes sur deux hélices tournant en sens contraire, ou sur deux tétraèdres symétriques.

La forme tétraédrique, d'abord adaptée par M. Paterno à la tétravalence du carbone [1], fut ensuite choisie par M. van't Hoff et par M. Le Bel pour interpréter l'isomérie Pasteurienne.

Si l'on assimile à des points matériels les quatre radicaux monovalents qui peuvent saturer un atome de carbone, dans l'espace, ces quatre points constitueront un tétraèdre, par définition. Ce tétraèdre présentera la dissymétrie exigée par Pasteur si les quatre points sont différents, et l'on dira alors que le carbone central est *asymétrique.*

Toutes les substances optiquement actives contiennent en effet des atomes de carbone asymétriques ; mais, comme le remarque aussi M. Ladenburg, la proposition réciproque n'est pas vraie [2].

Quand un composé renferme deux atomes de carbone asymétriques, chacun intervient dans le pouvoir rotatoire de la molécule ; c'est-à-dire qu'à chacun des pouvoirs rotatoires $-a$ et $+a$ du premier atome, s'ajoutent les pouvoirs $-\alpha$ et $+\alpha$ du second ; en un mot, quatre dérivés différents sont possibles. Plus généralement, à une molécule contenant n atomes asymétriques correspond un maximum de 2^n dérivés actifs. Cette hypothèse non démontrée a guidé les beaux travaux de M. Emile Fischer sur la synthèse des sucres, mais les phénomènes de multirotation signalés par M. Tanret restent en dehors, et toujours inexpliqués [3].

Etendons-nous sur ce point.

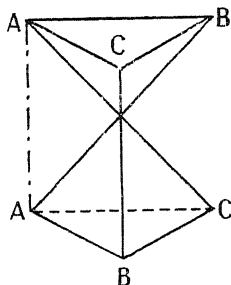
Sans doute, le nouveau principe implanté en Chimie par Pasteur, exige une notation adéquate à laquelle répond l'image tétraédrique ; mais l'idée d'une *Stéréochimie*, c'est-à-dire d'une représentation générale des corps par des formules dans l'es-

(1) En 1869, M. Paterno montrait à l'aide de ce schéma la possibilité de 3 isomères C^2H^4Br (*Giorn. di Scienze natur. éd. écon.* Vol. 5, p. 47).

(2) LADENBURG, p. 255.

(3) TANRET, *Bull. Soc. chim.*, 3-15, p. 195 et 349.

pace est une autre question. Aux yeux de certains chimistes, la Stéréochimie apparaît comme le seul moyen « d'épuiser complètement la question de notation » [1]. Autant prétendre qu'un plan en relief donne le seul moyen, ou le meilleur, de réaliser la construction d'un édifice.

Cette prétention serait-elle vraie, qu'appliquée à la Chimie, elle se heurterait immédiatement à la nécessité de mettre la notation stéréochimique en harmonie avec la valence du carbone. Aussitôt, les formules, même réduites au simple cas de l'acide tartrique, seraient en défaut, M. Colson l'a montré [2]. Il suffit, pour s'en rendre compte, de jeter un coup d'œil sur le double tétraèdre ci-dessous, par lequel on a coutume de représenter un des types tartriques actifs, l'acide droit par exemple :

Dès lors, l'acide gauche sera figuré par l'image spéculaire de ce schéma ; et, dans l'une et l'autre image, les sommets AA seront sur la même verticale [3]. Mais suivant que AA représenteront les 2 radicaux OH ou les deux H, ou les deux CO^2H qui existent dans la formule de l'acide tartrique, on obtiendra autant de figures différentes. En d'autres termes, le schéma stéréochimique dénotera trois acides droits et trois acides gauches, ce qui est en contradiction avec les faits et avec l'hypothèse dont s'est servi M. Fischer.

Pour lever cette objection M. Le Bel a émis l'hypothèse d'une liaison mobile, c'est-à-dire d'une rotation rapide des

(1) Ostwald. *Evolution d'une science*. Traduction Dufour, p. 143.

(2) *Comptes rendus*, 1892, t. CXIV, p 175 et 417 ; CXV, p 948 ; CXVI, p. 319 et 818. *Journal de pharmac. et de chim.* 1892, t. VII.

(3) M. van't Hoff indique formellement que les points AA et les points B et C à droite de la figure sont dans un même plan (*Dix ans dans l'histoire d'une théorie*).

deux bases ABC qui empêche toute coïncidence entre les positions ABC supérieures et inférieures ; mais alors le schéma devient cinématique et cesse d'être stéréochimique.

Cette explication même ne satisfait pas l'esprit, car si on lie invariablement les deux sommets AA, on ne change rien au nombre des isomères optiques. Or cette suppression de la liaison mobile est réalisable de plusieurs manières : soit par une déshydratation des deux groupes CO^2H qui donne naissance à un enchaînement tel que $\begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle$, soit comme je l'ai indiqué d'autre part, par l'intermédiaire d'une base divalente. Quand on choisit l'éthylène-diamine, cette liaison communique même aux solutions un pouvoir rotatoire proportionnel à leur teneur en acide tartrique [1].

Ainsi, la dissymétrie pasteurienne, cause du pouvoir rotatoire, est en harmonie avec la forme tétraédrique dans le cas d'un seul atome de carbone asymétrique, mais non dans le cas de plusieurs atomes asymétriques, à moins que l'on applique aux acides tartriques les règles que j'ai indiquées ailleurs [2].

En dépit de la dépendance indiquée par Pasteur entre la forme dissymétrique et le pouvoir rotatoire, M. Van't Hoff n'a pas hésité à appliquer le même mode de représentation, c'est-à-dire l'emploi de figures à trois dimensions symétriques et non superposables, à des composés inactifs comme les acides fumarique et maléique.

Depuis, ces extensions aux composés inactifs ont été multipliées. En particulier, la découverte de l'isomérie des acides hydrophtaliques par von Baeyer [3] a conduit son

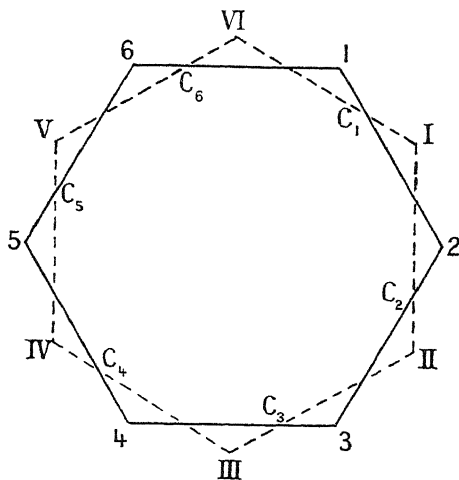
(1) A. Colson *Compt. Rend.* CXV, p. 729, 1893. *Bulletin de la Société de Chimie*, 1896, t. XV, p. 158

(2) Il est possible de trouver un nombre de schémas en rapport avec les acides tartriques, en partant, avec Colson, de la forme symétrique (inactif), c'est-à-dire en mettant en correspondance les deux bases du double tétraèdre de la page précédente : A sous A, B sous B et C sous C. Alors en faisant tourner la base supérieure de 120° et de 240°, on obtient deux figures qui sont des images spéculaires non superposables l'une de l'autre. *Bull. Soc. chim.* 1896 et *Compt. rend.* 1892-93. Il n'y en a pas d'autre si l'on ne transpose pas les lettres. La transposition pourrait alors expliquer la multirotation.

(3) Ladenburg, p. 344

auteur à figurer l'hydrobenzène C^6H^{12} par un symbole stéréochimique tel que, six atomes d'hydrogène placés dans un même plan (*cis*), sont séparés du plan des six autres (*trans*), par les atomes de carbone.

Cette hypothèse n'était pas indispensable. En effet, si l'on réfléchit que le nombre des isomères donné par la formule de Kékulé est indépendant du mode de liaison des atomes de carbone, et qu'il est uniquement fixé par les positions relatives des radicaux substitués, on conclut qu'une formule dodécagonale de l'hydrobenzène, indépendante du noyau hydrocarburé, eut également permis de déterminer le nombre des isomères.

Si l'on voulait tenir compte du mode d'attache des couples d'atomes d'hydrogène, il suffisait de numéroter 1, 2, 3, 4, 5, 6 les atomes d'hydrogène de la benzine initiale, puis I, II, III, IV, V, VI les six autres atomes d'hydrogène qui, pour former l'hydrobenzène, sont venus se fixer par catalyse sur le premier, le deuxième, le troisième groupe CH .. ; de façon que les sommets 1 et I soient liés au premier atome de carbone, que 2 et II le soient au second carbone (ortho), et ainsi de suite.

Il apparaît alors clairement que, par rapport au carbone C_1 lié aux sommets 1 et I, le carbone C_2 offre deux positions ortho (2 et II) : une sur le premier hexagone, l'autre sur le second. Il y a de même deux positions méta (3 et III) inhéren-

tes au carbone C_3 et spécifiées de la même manière, etc.[1].

Donc à côté de la notation stéréochimique, employée par un maître aussi éminent que M. Von Baeyer, il est facile d'imaginer une notation plane, très claire, basée sur la différence d'origine des atomes d'hydrogène. Cette conception aurait l'avantage de réserver la notation dans l'espace aux isomères physiques pour laquelle Pasteur l'avait imaginée, et de laisser à ce genre d'isomères un caractère distinctif.

Si, comme M. van't Hoff l'a fait pour expliquer l'isomérie de l'acide maléique avec celle de l'acide fumarique, tous deux inactifs, on a également recours à des symboles stéréochimiques non superposables analogues à ceux de Pasteur, le tétraèdre symbolique dont on a tiré les propriétés des corps actifs, dans le cas d'un seul atome de carbone asymétrique, perd sa force. Il en est de même *à fortiori* du raisonnement qu'a invoqué M. van't Hoff quand, après avoir constaté l'absence de carbone asymétrique dans l'inosite, il s'est trouvé en présence des inosites actives de M. Maquenne.

Malgré sa vogue, la théorie du carbone asymétrique présente quelques difficultés inaperçues de la plupart des chimistes, mais qui n'ont échappé ni à M. Ladenburg, ni à M. Reychler.

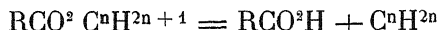
Il convenait de les préciser.

APPENDICE

C'est ici le lieu de rappeler que l'hypothèse du *carbone tétravalent* ne groupe pas tous les composés de cet élément : l'oxyde de carbone, si important, échappe à cette uniformisation. De sorte que la tétravalence du carbone n'assure pas une base irréprochable à tous les raisonnements de chimie organique ; et si elle est incontestablement plus commode, elle est pourtant *moins générale que la conception des types de* Gerhardt. Peut-être, malgré l'usage qui a prévalu, n'eût-il pas été inutile

(1) Au point de vue du langage chimique, il était aussi simple de dire : « il existe le dérivé $C^6H^{10}Cl^2$ bichloré 1 — 2 (normal) et 1 — 2′, le 2′ se rapportant à l'hydrogène qu'on peut fixer sur la benzine par catalyse.

de maintenir le type bivalent et de provoquer par là des recherches sur les composés qui s'y rattachent. Je n'entends pas parler des composés du genre éthylène ou benzène, mais de ceux du genre éthylidène qu'il ne serait peut-être pas impossible d'isoler avec les moyens dont on dispose aujourd'hui. Sans doute le carbure typique, le méthylène, n'a pas encore été isolé. Il échappe même à la réaction générale :

$$RCO^2 C^nH^{2n+1} = RCO^2H + C^nH^{2n}$$

qui règle la préparation des carbures éthyléniques, d'après les recherches de M. A. Colson [1]. Néanmoins, des faits de haute importance se rattachent à ce type bivalent. Il suffit de rappeler les carbylamines auxquelles M. Arm. Gautier n'a pas hésité à attribuer la constitution $Az\left|\begin{matrix}C''\\R\end{matrix}\right.$ à laquelle se sont si bien rapportées les synthèses postérieures d'Hoffmann [2].

Je sais, et j'enseigne comme un premier degré d'approximation, que si l'on considère l'azote comme pentavalent, la formule $Az\left|\begin{matrix}C\\R\end{matrix}\right.$ rentre dans le cadre de la *tétravalence* ; mais si les carbylamines sont véritablement des amines, elles doivent fixer les acides par l'intermédiaire de l'azote. Or si cet élément est déjà saturé, la fixation n'est plus possible. Telles sont les suggestions, quelle qu'en soit la valeur, que provoque la discussion des idées de Gerhardt. Grâce à elles, on conçoit l'existence possible d'un *second type* de corps organiques, rattachés à l'oxyde de carbone, et reliés entr'eux comme les composés azotés le sont, par la coexistence de la trivalence et de la pentavalence de l'azote.

(1) A. Colson, *Compt. Rend.*, 1908, t. CXLVII, p. 1054.
(2) A. Gautier, *Compt. Rend.*, 1866. *Dict. de Wurtz*, t. I, p. 1067.

CHAPITRE IV

RÉALISATION DES THÉORIES

Méthodes principales. — Applications à la synthèse des acides et à celle des sucres acycliques — Sucres cycliques — Actions non prévues — La Catalyse et ses formes variées Influence des corps minéraux sur les diastases. Catalyses discontinues. — Maniement des radicaux — Importance persistante de l'analyse immédiate. — Chimie infinitésimale. — Rôle de la lumière

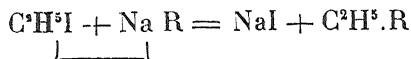
A la fin de sa XIVe leçon, M. Ladenburg énumère les principales méthodes qui permettent de réaliser les indications de la théorie. Elles se ramènent à quelques types principaux, sans démarcations absolues :

1° Les *substitutions directes* auxquelles se rattachent les expériences fondamentales de Dumas et de Laurent, outre celles que Dumas a instituées pour relier le chloroforme au méthane. Il n'y a pas d'inconvénient à placer dans ce groupe la fabrication des dérivés nitrés et sulfonés des composés aromatiques. Cette opération a une importance pratique considérable puisque, des dérivés nitrés, on tire à la fois des bases nécessaires à la confection des matières colorantes, et des sulfoconjugués indispensables à l'industrie des couleurs, depuis que Roussin a, comme on l'enseigne, indiqué leur emploi aux fabricants [1].

2° Les *substitutions indirectes* ou *soudure des radicaux* que Willamson, Gerhardt, Frankland, Würtz... ont réalisées en

(1) Roussin, *Compt. Rend*, 13 mars 1876.

faisant intervenir l'affinité prépondérante d'un métalloïde substitué, pour un métal combiné à un autre radical R

$$C^2H^5I + Na\,R = NaI + C^2H^5.R$$

C'est une réaction de ce genre que S. Cloez a utilisée notamment dans la synthèse de la cyanamide.

Les substitutions indirectes s'obtiennent aussi, soit par *réduction*, soit par oxydation. Au premier genre, se rapporte la réaction typique, si importante, par laquelle Zinin a transformé la nitrobenzine en aniline. Au second, toutes les *réactions d'oxydation* classiques par lesquelles on change le radical alcool en radical acide, ou aldéhydique ou cétonique...

3° Les *phénomènes d'addition*, dont les sels ammoniacaux, et la liqueur des Hollandais ont fourni les types classiques.

Dans cette catégorie rentre aussi la méthode qui a servi à l'obtention des amines d'Hoffmann et de Cloez.

On a tendance d'y rattacher actuellement la méthode de Friedel et Crafts qui est en même temps un mode de condensation par catalyse, très fécond d'ailleurs, puisqu'il a donné sans difficulté les carbures homologues de la benzine à M. Istrati [1], l'acétylacétone à M. Alp. Combes, etc. .

Parmi les phénomènes d'addition les plus curieux, est la fixation directe de l'oxyde de carbone, ou du gaz sulfureux, sur l'hydrure de sodium réalisée par Moissan [2], et la récente méthode de MM. Haller et Bauer, basée sur l'emploi de l'amidure de sodium, qui se prête à la fois à des substitutions fort générales de radicaux alcooliques, puis à de singuliers dédoublements donnant naissance aux acides trialcoylacétiques [3].

4° Les *substitutions par condensation* qui résultent de la soudure de deux radicaux avec départ d'eau, de gaz chlorhydrique ou d'ammoniaque. Elles datent de l'origine de la Chimie organique : les phénomènes d'éthérification systématisés par Dumas au sujet des alcools, par Berthelot dans sa célèbre synthèse des corps gras, par Gerhardt dans l'emploi des chlorures

(1) En particulier les éthylamines de M. Istrati (*Thèse de doctorat*, et *Ann. de Chim.*, 6e série, t. VI.

(2) Moissan, *Compt. Rend.*, 1902, t. CXXXIV, p. 261 et t. CXXXV.

(3) Haller et Bauer, *Compt. Rend.*, 1908, p. 824, t. CXLVIII, p 70 et 127, t. CXLIX, p. 5.

d'acides en sont les exemples les plus marquants. Même l'usage des adjuvants, pour faciliter les réactions est ancien ; ainsi un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique a servi de tout temps aux éthérifications. Parallèlement, en chimie industrielle, la fabrication du bleu d'alizarine réalisée par Prudhomme en 1877, résulte, comme Graebe l'a démontré, de la condensation de l'aniline sur l'alizarine au moyen de l'acide sulfurique, par un mécanisme dont Skraup s'est servi ensuite pour faire la synthèse de la quinoléine.

Les adjuvants ne se limitent pas à l'emploi des acides. L'usage des bases ou des métaux pour faciliter la condensation, est tout aussi répandu ; les phénomènes d'aldolisation alcaline de Lœw, la préparation de l'éther acétylacétique par Geuther[1], la synthèse de la pipéridine, celle des éthers glycidiques[2], en fournissent de nombreux modèles.

5° Les *phénomènes catalytiques* dont nous nous proposons de parler longuement à cause de leur variété, de leur actualité, se confondent souvent avec les précédents.

Auparavant, il nous faut : 1° revenir sur quelques applications qui ont eu un grand retentissement, et dont le développement, indiqué par M. Ladenburg, nous paraît incomplet ; 2° signaler les réactions impossibles à prévoir.

Rappelons d'abord la propriété des nitriles, établie par Dumas, Malagutti et Le Blanc[3], et dont M. Simpson a tiré ses belles synthèses des acides succinique, malique et tartrique, étendues par M Jungfleisch au cas des isomères actifs.

Ajoutons que le pouvoir possédé par les aldéhydes et les acétones de fixer les éléments de l'acide cyanhydrique, a été utilisé par MM. Arm. Gautier et Simpson, puis par Grimaux et Adam pour obtenir synthétiquement les acides alcools : lactique, citrique, etc.

Ce point particulier présente un intérêt spécial, car les travaux du même genre exécutés par Schutzenberger ont mis M. Kiliani sur la voie de la synthèse des sucres.

Partant de la préparation des acides lévulose-carbonique et

(1) Geuther, 1863, *Jahresb.*, 323.
(2) Darzens, *Compt Rend.*, 1905 et 1906.
(3) Dumas, Malagutti et Le Blanc : *les nitriles* (1847).

glucose-carbonique réalisée par Schutzenberger, Kiliani réussit à transformer le second en acide heptylique normal par la méthode d'*hydrogénation universelle* de Berthelot (emploi de l'acide iodhydrique saturé). Dès lors il était acquis que le glucose se rattachait aux carbures acycliques normaux. De plus, en 1882, M. Kiliani déduisit la constitution du glucose et celle du lévulose de ses études comparatives sur les acides gluconique, galactonique et glucose-carbonique, isolés par Barth, par Hlasiwetz et par Schutzenberger. Puis peu de temps après, il parvint à établir la constitution de l'arabinose et à la changer en mannite, alcool hexatomique dont Bouchardat avait établi la parenté avec le glucose. Très simplement, par l'intermédiaire de l'acide prussique, M. Kiliani, en fixant les éléments de l'acide formique, comme Schutzenberger l'avait fait sur le glucose, obtint l'acide arabinose-carbonique qu'il transforma en acide métasaccharique, par oxydation. La déshydratation de ce dernier corps lui ayant fourni une dilactone $C^6H^6O^6$, il l'hydrogéna par l'amalgame de sodium, et la dédoubla en acide adipique et en mannite $C^6H^{14}O^6$.

Une réaction analogue ne tardait pas à lui permettre de passer du glucose à son homologue supérieur. Or ces homologues, les sucres en C^7, existent dans la nature : l'un d'eux, la perséite, retiré par MM. Muntz et Marcano du laurus persea, a été caractérisé par M. Maquenne [1].

Tandis que, vers 1887, M. Em. Fischer abordait la synthèse générale des sucres à chaîne longue [2], que Loew obtenait le fructuose, que Grimaux constatait pour l'aldéhyde glycérique la possibilité de fermenter au contact de la levure [3], M. Maquenne, pénétrant dans une voie toute différente, reproduisait l'inosite de toutes pièces. Par une suite de réactions inattendues il démontrait en effet qu'à côté des sucres à chaîne longue, il existe une autre classe de ces corps qui se rattache à la série cyclique. En prenant pour point de départ le produit de l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium qu'il avait relié à l'hexaphénol $C^6(OH)^6$, M. Maquenne [4] parvenait

(1) MAQUENNE, *Compt. Rend.*, t. CVI, CVII et CVIII.
(2) LADENBURG, p. 343 et 347.
(3) GRIMAUX, *Compt. Rend.*, t. CIV, p. 1276.
(4) MAQUENNE. — *Synth. des Sucres. Confér. à la Soc. chim.*

par hydrogénation à changer ce phénol en alcool hexatomique du cyclohexane $C^6H^6(OH)^6$, qui n'est autre que l'inosite. Cette belle synthèse justifiait du même coup la formule hexagonale attribuée par Kanonnikow à la quercite $C^6H^{12}O^5$, et démontrait péremptoirement l'existence d'une classe de sucres à noyau aromatique.

Revenant aux sucres de la série grasse, il est juste de rappeler que les premiers résultats dans la voie de leur synthèse ont été publiés par Renard en 1875. Par électrolyse de la glycérine en liqueur acidifiée par l'acide sulfurique, Renard a d'abord isolé un corps solide réducteur ayant la composition de l'aldéhyde glycérique ou acrose [1]. Plus tard, il parvint à former un glucose capable de se combiner à la baryte, mais non fermentescible [2]. Or les travaux de M. Em. Fischer ont précisément pour points de départ l'acrose, son isomère $CO(CH^2OH)^2$ et leurs produits de condensation. Seulement la découverte et l'emploi de la phénylhydrazine, permit à M. Fischer de résoudre entièrement la question, sans expliquer cependant les phénomènes de multirotation observés par Dubrunfaut et précisés par M. Tanret [3]. Par la phénylhydrazine, M. Fischer identifia les groupes moléculaires qui sont communs à plusieurs sucres, ainsi que M. Ladenburg l'a parfaitement exposé.

De la synthèse des sucres, se rapprochent encore les recherches si méthodiques de M. Griner et celles de M. Lespieau, sur l'érythrite (4).

Nous n'avons pas à refaire l'histoire des corps résultant de condensations spéciales comme le triphénylméthane, l'indol et autres noyaux que M. O. Witt a désignés sous le nom de chromophores, ou encore comme la purine à laquelle M. Fischer a rattaché les composés les plus disparates : murexide, caféine, uréides de von Baeyer et de Grimaux, etc Nous voulons cependant signaler quelques réactions spéciales, qu'il est difficile de cataloguer, afin de ne pas laisser croire que rien n'est possible en dehors de la théorie.

(1) Renard, *Compt. Rend.*, t. LXXXI, p. 188.

(2) Renard, *Compt. Rend.*, t. LXXXII, p. 562.

(3) C. Tanret, *Bull. de la Soc. chim.*, 1895, t. XIII ; 1896, t. XV, p. 195. 349 et 546.

(4) Griner, *Compt. Rend.*, t. 116, p. 723.

Tout d'abord la plus ancienne synthèse d'un composé naturel, celle de Wœhler, était difficile à prévoir. Aujourd'hui on pourrait tout au plus dire que la transformation du cyanate d'ammonium en urée est le premier exemple de ces *phénomènes de migrations* dont on a fait la classification; toutefois sa cause nous échappe encore.

De même, la préparation du chloroforme s'explique, mais ne se prévoit pas; et si, outre le cas des nombreux dérivés du goudron et de l'huile animale de Dippel, les réactions pyrogénées provoquent des condensations bien connues, telles que la synthèse de la phénylacétone par Piria, ou la transformation de l'acétylène en benzine par Berthelot, on ne sait pas pourquoi trois molécules d'acétylène s'unissent plutôt que quatre ou que deux, dans le dernier cas.

Les exemples de réactions imprévues abondent, et nous avons cru bon d'en rappeler quelques-uns.

Ce n'est pas d'hier que date l'importance de la catalyse en chimie et dans l'industrie. Après Clément et Desormes, Hargreaves et Deacon ont fondé sur elle d'importantes fabrications. Un moment même on était enclin à considérer son champ comme illimité; il fallut les expériences de MM. Schlœsing et Müntz pour montrer que les phénomènes de nitrification sont de nature microbienne et non de nature catalytique, comme avait paru l'établir l'expérience de Kuhlmann, de Lille. Esquissons donc son histoire :

Dès 1793, Clément et Désormes ont substitué le courant de gaz sulfureux à la combustion discontinue du soufre dans les chambres de plomb, puis ils ont montré que la transformation indéfinie de ce gaz humide en acide sulfurique par une quantité finie d'acide azotique (catalyseur), était due aux oxydes d'azote qui transportent l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux. Leur appareil de démonstration, décrit dans leur mémoire de 1806, est resté classique en France et en Allemagne, et leur théorie, bientôt acceptée, s'est conservée jusqu'à nos jours [1] du moins dans ses lignes essentielles.

Il est surprenant qu'une expérience aussi suggestive n'ait pas été mentionnée par Berzélius quand, sous le nom de *catalyses*, il groupa tant d'actions de présence dont la décou-

(1) Ostwald, *Evolution d'une Science*. Trad. Dufour, p. 302.

verte est postérieure à celle de Clément et Désormes. En chimie organique, l'illustre savant Suédois rapprochait la transformation de l'amidon en sucre par les acides étendus, (découverte par Kirchhoff à Saint-Pétersbourg), et la préparation de l'éther par Mittscherlich, où une quantité fixe d'acide sulfurique transforme indéfiniment soit l'amidon, soit l'alcool. En Chimie minérale, à côté de l'eau oxygénée de Thénard qui se décompose, souvent brutalement, au contact de corps dénués d'affinités pour l'oxygène (mousse de platine, bioxyde de manganèse, fibrine) sans les altérer, Berzelius citait les expériences de Döbereiner sur la combustion de l'hydrogène à l'air au contact de la mousse de platine. Ces actions sont toutes déterminées par la présence d'un corps qui n'est étranger à la réaction qu'en apparence, car il intervient par sa métamorphose en composés intermédiaires instables, comme dans l'expérience de Clément et Désormes. C'est par la formation passagère d'éthers sulfuriques que Williamson a expliqué l'éthérification, et découvert les éthers mixtes ; c'est par l'existence d'un peroxyde d'argent que Berthelot a rendu compte des réactions de Thénard [1], et c'est encore par l'existence d'hydrures et de carbonyles métalliques que MM. Sabatier et Senderens expliquent leurs réactions catalytiques [2].

M. Ostwald considère comme une déduction de l'*énergétique* que les réactions possibles sans catalyseur peuvent seules être produites par l'action des catalyseurs, « *dont l'effet se réduit, dit-il, à modifier la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits résultant de cette réaction* » [3].

Il existe sans aucun doute des réactions que les catalyseurs accélèrent. M. Lemoine a constaté ce résultat depuis longtemps, même sur les vitesses d'équilibre [4]. On l'observe tout aussi nettement dans certaines réactions irréversibles, telle l'action catalytique de l'acide acétique sur l'amidon qui déjà se change exclusivement en dextrine au contact de l'eau chaude. Mais dans d'autres phénomènes, le catalyseur inter-

(1) Dulong et Thénard, *Ann de chim et de Phys.* (1823-24) attribuaient la *combinaison des fluides* à leur condensation par les corps solides, métaux, carbone, etc.

(2) *Nouvelles méthodes d'hydrogénation*, 1905, p. 142.

(3) Ostwald. *Evol. d'une Sicence.* Trad. Dufour, p. 859.

(4) G Lemoine, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1872, t. XXVII.

vient chimiquement pour vaincre une résistance opposée par les liaisons chimiques, et non pas uniquement par des frottements qui gênent la mobilité des atomes.

D'abord si l'acide sulfurique étendu accélère la transformation de l'amidon en dextrine, il produit un autre effet que ni l'eau ni l'acide acétique ne réalisent, c'est la formation du glucose. Donc le catalyseur provoque des réactions qui ne se feraient pas en dehors de lui. Passons à d'autres cas.

Le changement en alcools des aldéhydes ou des acétones sous l'influence de l'hydrogène dégage une quantité de chaleur qui varie de 8 à 10.000 calories par molécule. Cette action directe sera donc activée par les catalyseurs. Effectivement, sous l'influence du nickel, un mélange d'acétone et d'hydrogène donne de l'alcool isopropylique vers 125 degrés; le cobalt produit un effet comparable au-dessous de 180°, etc. [1].

Manifestement, cette action devrait continuer jusqu'à 250 degrés, puisque l'alcool isopropylique résiste à cette température; or non seulement elle s'arrête dès 150 degrés, mais la réaction inverse apparaît nettement au contact du cuivre.

On pourrait à la rigueur prétendre que ce sont les résistances passives au-dessus de 150 degrés qui s'opposent à la décomposition de l'acool isopropylique, d'autant plus qu'à partir de ce point les actions catalytiques du cuivre et du nickel s'accordent. Mais avec le cuivre, le dédoublement de l'alcool se prolonge jusqu'à 430 degrés sans particularité, tandis qu'avec le nickel, à partir de 190 degrés, et très nettement à 210 degrés, on constate une formation d'eau, de méthane et d'éthane. La décomposition est donc absolument différente suivant la nature du catalyseur.

En réalité, la modification du composé dépend de l'action des corps intermédiaires que le catalyseur est susceptible de fournir, et elle ne consiste pas en une décomposition latente que le catalyseur accélère, surtout pour les corps endothermiques.

Cette doctrine a dominé en France depuis Clément et Désormes. Berthelot l'a toujours défendue et propagée. Avant d'indiquer le parti qu'en ont tiré MM. Sabatier et Senderens, ses disciples, je dois signaler l'influence de la porosité mise

(1) *Nouvelle méthode d'hydrogénation*, p. 84 et 147. Sabatier et Senderens.

en évidence dans deux mémoires anciens de Dulong et Thénard, et dont le rôle comme adjuvant n'est certainement pas toujours négligeable, probablement parce que la condensation des gaz dans les pores d'un solide correspond à une augmentation de pression [1].

Sous cette réserve, revenons à l'œuvre de M. M. Sabatier et Senderens.

Dès 1891, ces deux savants avaient observé que les métaux divisés cuivre, nickel, fer, fixent le peroxyde d'azote et donnent des combinaisons définies, les *métaux nitrés* [2]. Un peu plus tard, ils s'aperçurent que les carbures non saturés, l'éthylène, l'acétylène, mélangés à l'hydrogène se transforment directement en éthane, en présence du nickel réduit non chauffé [3]. En 1901, ils étendirent cette réaction au benzène et aux autres composés cycliques, et réalisèrent de cette façon, avec la plus grande aisance, des synthèses fort difficiles dont le nombre augmente continuellement.

Ce sont les observations de M. Ipatiew sur le dédoublement de l'alcool en aldéhyde et hydrogène, par le zinc ou par la litharge [4], à la température de 600 degrés, et sa décomposition en éthylène par l'argile, qui conduisirent MM. Sabatier et Senderens à étudier l'influence des catalyseurs métalliques aux températures inférieures à celles qui déterminent des destructions pyrogénées. Ils constatèrent qu'en dirigeant un courant continu de vapeur d'un alcool sur du cuivre réduit par l'hydrogène, on obtient, à partir de 250 degrés. le dédoublement radical en hydrogène et aldéhyde dans le cas des alcools primaires, en hydrogène et acétone dans le cas des alcools secondaires [5].

Le nickel réduit agit plus activement encore que le cuivre sur les alcools, et il permet de décomposer les acides en acétones et en carbures avec départ de gaz carbonique [6]. Toutefois, en opérant à plus basse température, entre 100 et 150 degrés

(1) Dulong et Thénard. *Ann. de Chem. et de phys.*, 1823, t. XXIV, p. 380. Voir aussi le Mémoire de 1824.

(2) Sabatier et Senderens. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, p. 348.

(3) Sabatier et Senderens *Compt. Rend.*, t. CXXIV, 1897, p. 1358

(4) Ipatiew. *Ber Chem. Ges.* 1906, p 596 et 3.579.

(5) Sabatier et Senderens *Compt Rend.* 1905, t. CLXXXVI, p. 738 et 921.

(6) Sabatier et Senderens. *Compt. Rend.*, t. CXXXVII, p. 301.

avec le nickel, et vers 200 degrés avec le cuivre, MM. Sabatier et Senderens ont obtenu la transformation inverse, c'est-à-dire la synthèse des alcools par fixation de l'hydrogène sur les aldéhydes et sur les acétones [1]

Comme ce procédé, appliqué aux corps cycliques, les change en hydrures dont le noyau s'identifie à celui des alcaloïdes et des carbures du pétrole russe, il s'en suit que la synthèse trouve en lui un levier puissant. De là l'importance de tout ce qui touche aux améliorations apportées à ce procédé, en particulier du dispositif imaginé par M. Bouveault pour cata lyser sous pression réduite, ou de celui dont se sert M. Ipatiew pour opérer sous de fortes pressions. L'usage du platine colloïdal ou sous forme de mousse, dans les conditions récemment indiquées par M. Paal, est une amélioration d'un genre analogue.

« La méthode de M. Grignard a obtenu un succès sans exemple », dit avec raison M. Ladenburg [2]. C'est qu'en effet les dérivés organo-magnésiens de M. Grignard constituent des réactifs d'un emploi commode et d'une préparation facile. Ils possèdent toutes les propriétés des composés organométalliques, à tel point que la synthèse des alcools tertiaires, si péniblement réalisée par Boutlerow, n'est plus qu'un jeu.

Si nous plaçons le procédé Grignard parmi les procédés catalytiques, ce n'est pas que les réactions auxquelles il donne lieu relèvent de la catalyse, c'est que la préparation des composés organo-magnésiens est une véritable catalyse par l'éther. En effet, les iodures alcooliques ne se fixent directement sur le magnésium qu'au sein de ce liquide, avec lequel les composés résultants s'unissent en proportions définies; le zinc, d'après M. Blaise, donne un résultat analogue, c'est-à-dire une fixation de l'éther iodhydrique, au contact de l'acétate de méthyle exclusivement.

C'est ce genre de catalyse qui nous restait spécialement à signaler à la suite des éloges de M. Ladenburg, en insistant aussi sur ce que la grande majorité des recherches actuelles sur la Chimie organique procèdent de la méthode de M. Grignard et de celle de MM. Sabatier et Senderens, soit

(1) LADENBURG, p. 364.

(2) SABATIER ET SENDERENS *Nouvelle méthode d'hydrogénation*, 1905, p. 87-104.

séparées, soit combinées. Tel est, par exemple, le mode de synthèse des cétones saturées par M. Darzens [1].

Pour compléter ce qui touche à la catalyse, il reste à parler de l'aide que les matières minérales prêtent aux diastases.

En étudiant le latex de l'arbre à laque du Japon, M. Yoshida en avait tiré la laccase, en 1883 [2]. Dix ans plus tard, M. G. Bertrand, examinant les cendres de laccase, y découvrit des oxydes de manganèse auxquels il attribua le pouvoir oxydant de la diastase avec d'autant plus de raison qu'il voyait disparaître ce pouvoir à mesure qu'il supprimait le manganèse [3]. De lui-même, l'oxyde de manganèse transporte l'oxygène de l'air sur les phénols. Sa combinaison avec la laccase est simplement plus active, mais la laccase seule ne produirait pas d'oxydation. Telle est l'explication logique de ce fait très répandu que la plupart des diastases sont doublées d'une matière minérale qui détermine leur fonctionnement. On savait depuis longtemps que l'association de la pepsine à l'acide chlorhydrique est nécessaire au fonctionnement du suc gastrique. Il est aujourd'hui certain que la présure doit sa propriété de coaguler le lait à la chaux qu'elle renferme, etc. ; mais l'expérience de M. Bertrand a précisé le sujet, et projeté une première lumière sur des recoins mal explorés, en faisant connaître un premier rapprochement expérimental entre les actions diastasiques et la catalyse minérale.

L'indication antérieure d'un tel rapprochement n'enlève aucun mérite à ceux qui le réalisent. Personne, par exemple, ne songe à diminuer la valeur des travaux de M. Buchner sur la fermentation, sous prétexte que M. Berthelot a écrit, il y a bien longtemps, à propos de l'invertase qu'il venait de découvrir : « je ne pense pas que la levure de bière agisse sur le sucre en vertu d'une action physiologique, mais simplement par les ferments qu'elle secrète au même titre que l'orge germée secrète la diastase [4] ».

(1) Darzens, *Compte Rend* , 1905 p. 132.

(2) Yoshida, *Chem Soc.*, 43.

(3) G. Bertrand *Bull. de la Soc. Chim* , 1904, p. 185.— *Compt Rend.*, t. CXVIII et CXXIV.

(4) Voir aussi *Compt. Rend.* 1878, 2, p. 249. Sa note sur la fermentation alcoolique étayée sur l'opinion de Claude Bernard et *C.R* , 1879, p. 18 et 103.

Ni la phrase suivante du même savant sur l'existence probable de ferments insolubles « parce qu'ils demeurent dans les tissus et ne peuvent en être séparés » ; ni la constatation du pouvoir saponifiant de la graine de lin par Pelouze en 1855 [1], n'ôtent rien au mérite des travaux de M Nicloux touchant le ferment lipolytique. Après avoir montré que cette diastase est invariablement liée aux éléments cytoplasmiques de la graine de lin et qu'elle perd son pouvoir dès qu'on la dissout, comme il arrive aux catalyseurs métalliques, M. Nicloux sut encore appliquer ces résultats à la saponification industrielle des graisses [2].

Les oxydes d'azote signalés par Clément et Désormes semblaient être des types exceptionnels de gaz catalyseurs, quand M. Trillat, après avoir découvert les propriétés antiseptiques du formol, reconnut que cette aldéhyde gazeuse insolubilisait et durcissait les matières albuminoïdes par une véritable action catalytique [3]. La fabrication des matières plastiques à base de caséine et de gélatine, ainsi que la teinture par impression, utilisent cette découverte de M. Trillat. Si bien que l'industrie, comme la Science, pullule d'exemples de catalyses par des solides, par des liquides et par des gaz.

Sans entamer l'histoire de la Chimie Industrielle, je rappellerai tout le bruit qui a été fait, dans ces dernières années, autour de la mise au point de l'oxydation du gaz sulfureux par l'air au moyen de l'action catalytique du platine. Déjà certains chimistes, mal informés sur l'état de l'industrie française, en annonçaient la ruine si l'on ne se hâtait d'appliquer les nouveaux brevets. En réalité, l'ancien procédé des chambres de plomb, qui, lui aussi est catalytique, n'a rien perdu de son importance. Il continue à s'adapter aux acides étendus, tandis que le procédé Winckler ou celui de Messel, avantageux aux acides concentrés, a surtout abattu la fabrication de Nordhausen.

D'ailleurs, une action catalytique ne s'impose pas toujours. Le procédé Hargreaves qui permet d'obtenir le sulfate sodi-

(1) Pelouze, *Compt. Rend.*, 1855, p. 605.

(2) Nicloux. *Compt. Rend.*, t. CXXXVIII et CXXXIX.

(3) Trillat *Compt. Rend.*, 1904, I, p. 721 ; Voir aussi *La formaldéhyde* (Carré et Naud, Edit., 1895-96).

que dans l'attaque simultanée du sel par le gaz sulfureux et l'air, n'a pas fait disparaître l'emploi de l'acide sulfurique dans les fours tournants, et le procédé Deacon n'a supplanté celui de Weldon que le jour où l'acide chlorhydrique est devenu rare. Quant à la révolution de la grande industrie chimique, elle avait commencé en 1855 par la tentative de Schlœsing et Rolland, qui construisirent à Puteaux la première usine de soude à l'ammoniaque, et elle avait été réalisée de 1869 à 1873 par les efforts combinés des frères Solvay et de l'ingénieur Hanrez, à Couillet (Belgique), puis à Dombasle en France.

A ce propos, il me paraît indispensable de remarquer que le procédé à l'ammoniaque consiste en une véritable *catalyse discontinue*, puisqu'une quantité indéfinie de sel marin est transformée en carbonate par une quantité limitée d'ammoniaque. Celle-ci intervient donc dans la réaction absolument comme le chlorure cuivrique de Deacon, ou le platine des réactions classiques de Doebereiner et de Kuhlmann (oxydation de l'ammoniaque). Cet exemple, par la discontinuité du cycle des réactions qui aboutissent à la fabrication du carbonate de soude, démontre une fois de plus que le corps dont la présence détermine la réaction sans apparaître dans les composants initiaux ni dans le composé final, que ce Corps, dis-je, n'a pas nécessairement pour effet unique de modifier la vitesse des réactions (1).

---

(1) Ce rôle prêté au catalyseur par M Ostwald suppose, il est vrai, que toutes les réactions sont confondues et qu'elles forment une sorte de système en équilibre. Des cas de ce genre existent certainement, mais la question est de prouver qu'ils sont généraux. Le raisonnement invoqué par M. Ostwald est spécieux. Il admet implicitement qu'une catalyse est un équilibre, puisqu il se demande comment le catalyseur pourrait modifier le *degré de liberté* du système. Il ne trouve que la vitesse de la réaction que « seuls les principes de l'énergétique laissent indéterminée » (*Loc. cit.*, p. 289) ; tandis que les expériences d'Ipatieff et surtout celles de Sabatier et Senderens montrent que la substitution d'un catalyseur à un autre modifie la nature des produits, et partant la variance du système, dans un large intervalle de température. On ne peut trop se mettre en garde contre ces raisonnements par à peu près, à l'aide desquels on prétend justifier des idées préconçues, et qui sont fréquents en Chimie.

La théorie n'est pas tout. La mise en œuvre des méthodes qu'elle indique présente des difficultés nombreuses. En dehors de l'habileté et de l'expérience nécessaires dans toute opération pratique, il faut connaître le rôle des agents physiques : chaleur, électricité, lumière, radiations, que nous étudierons dans d'autres chapitres.

En nous en tenant simplement au maniement des radicaux, il n'est pas toujours commode de les grouper d'une façon nouvelle, même si l'on se propose simplement de former des azotures de carbone inconnus comme M. Moureu l'a tenté avec succès [1]. Il est tout aussi difficile d'arriver à faire apparaître un caractère nouveau commun à toute une série de composés, inhérent à leur constitution, comme M. Delepine vient de le faire sur une classe de corps organiques qui sont phosphorescents par oxydation lente et spontanée [2]. C'est une question du même genre qu'a résolue M. Fosse par la découverte des sels de pyryle, et M. Tiffeneau par celle des composés vinyliques, il y a plusieurs années.

Les difficultés augmentent lorsqu'on se propose de reproduire un corps naturel, car alors le problème est double. Il faut d'abord connaître les radicaux constituants et leur position réciproque, c'est-à-dire analyser, disséquer l'édifice chimique ; ensuite seulement on peut tenter de le reconstruire. En ce qui concerne la première partie du problème, c'est-à-dire l'exécution du travail analytique, on ne dispose encore que de quelques méthodes dont quelques-unes brutales, comme la distillation sèche avec ou sans addition de poudres métalliques. Celles-ci ont néanmoins permis à Graebe et Lieberman de rattacher l'alizarine à l'anthracène, et à von Baeyer de relier l'indigo à l'indol, pour ne citer que des faits retentissants.

D'autres méthodes moins violentes, comme l'hydrogénation par l'acide iodhydrique (Berthelot), ont également mis en évidence le squelette hydrocarboné auquel, depuis Dumas, on

(1) Moureu. *Bull. Soc. Chim*, janv. 1910.
(2) Delepine. *Bull. Soc.*, mai 1910

ramène les corps. C'est par ce procédé que Kiliani a relié les sucres aux carbures normaux de la série grasse; c'est par lui que Berthelot a été conduit à affirmer dans les camphènes la prépondérance des groupements en C^5, que M. Blanc a mis en évidence d'une façon définitive [1].

Aujourd'hui les méthodes catalytiques viennent s'ajouter aux précédentes, mais il est souvent nécessaire d'avoir recours aux procédés par synthèses partielles, comme MM. Haller, Barbier, Bouveault [2], Tiemann, Wallach, Béhal, et leurs élèves l'ont souvent fait, notamment pour mettre en lumière la constitution de nombreuses essences. Le plus bel exemple de ces synthèses partielles est celui de la purine de M. Em. Fischer.

Quand on connaît le carbure fondamental, le squelette du corps, on trouve avec une facilité relative les fonctions qui le caractérisent; mais toutes ces questions ont été développées dans le livre de M. Ladenburg, et il serait téméraire de refaire son œuvre.

Cependant, il faut dire bien hautement qu'en dehors de la Chimie synthétique actuellement en vogue, il existe des travaux non moins brillants et non moins utiles, qui sont de remarquables applications des vieux principes de l'analyse immédiate posés par Chevreul. Les recherches de savants comme MM. Muntz, Maquenne, Jungfleisch, Tanret, Hanriot, Fourneau, Bourquelot, Léger et d'autres, dont les noms sont liés à la découverte de la perséite, des inosites actives, de la multirotation des sucres, des lypases de la stovaïne, de nombreux alcaloïdes et glucosides, etc., font honneur à la Chimie française, non pas par la masse mais par la qualité des Mémoires publiés. Quelques-uns présentent d'ailleurs un côté particulièrement piquant.

Rappelons, par exemple, que M. van't Hoff, considérait comme une preuve de la théorie du carbone asymétrique, l'impossibilité de dédoubler l'inosite [3] ; de sorte que la découverte d'inosites actives faite par M. Maquenne eut été déconcertante, si la théorie n'avait acquis déjà sa force dogmatique.

(1) Blanc *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 700 et t. XXI, p. 835.

(2) Barbier et Bouveault, *Comp. Rend.*, t. CXVIII, CXIX, CXXI, CXXII, sur le rhodinol, sur les isomères de la méthylhepténone et du citral, etc.

(3) Dix ans dans l'histoire d'une théorie. On explique aujourd'hui cette

De même les synthèses classiques de M. E. Fischer continuent à être envisagées comme la consécration des formules stéréochimiques, quoique M. Tanret ait démontré que les sucres (glucose, lactose, galactose, isodulcite) existent tous sous plusieurs états isomériques parfaitement déterminés que la stéréochimie persiste à ignorer [1]. Il faut pourtant convenir que la multirotation, indiquée jadis par Dubrunfaut, ne mérite pas l'oubli où on la laisse malgré les remarquables découvertes de M. Tanret qui, sans préparateur, réduit à ses seuls moyens, a su pourtant donner à ses travaux l'ampleur nécessaire. Pour les chimistes, très nombreux, qui passent sous silence les faits qui ne rentrent pas dans une théorie, il y aurait lieu de chercher si les phénomènes de multirotation ne se rattacheraient pas à la stéréochimie, à condition de lui laisser sa généralité, comme il a été dit (p. 27) au lieu d'en faire une sorte de lit de Procuste, qui rejette les corps actifs non conformes aux limites arbitraires dans lesquelles on a enfermé leurs schémas.

Si j'estime qu'il y aurait intérêt à représenter les isomères physiques par un système spécial, tel que celui de Pasteur, Le Bel et van't Hoff, et de réserver aux corps inactifs une représentation autre, par figures planes par exemple, je trouve néanmoins très intéressant le rapprochement signalé par M. Leroux [2] entre les racémiques et certains composés hydronaphtaléniques inactifs normaux et cis-trans, qui jouissent de la propriété de s'unir moléculairement à la façon des acides tartriques droit et gauche.

En regard des découvertes auxquelles a conduit l'analyse immédiate et que je viens d'énumérer si brièvement, je devrais aussi m'étendre sur la *Chimie infinitésimale.* Elle a décelé, sous les efforts de Raulin, la nécessité de millionièmes de zinc pour le développement du penicillium glaucum. Elle a dévoilé à Chatin la présence si fréquente de l'iode dans l'orga-

contradiction par l'adaptation de schémas cis-trans qui présentent la dissymétrie pasteurienne ; quoique les schémas cis-trans qui présentent une structure à images non superposables, tel l'acide tétra-hydrobenzoique bibromé, n'aient pas été dédoublés.

(1) Tanret. *Bull. Soc. Chim.*, 1895, t. XIII, p. 515, 593, 728 ; 1896, t. XV, p. 195, 349 et 546.

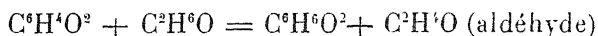
(2) H. Leroux. *Bull. de la Soc. Chim.*, juill. 1910.

nisme (1850), à M. Arm. Gautier [1], la dissémination de l'arsenic, insoupçonnée avant ses travaux, à M. Bertrand celle du manganèse et son rôle dans la pratique agricole, etc. [2]; mais la Chimie biologique ou appliquée, malgré son importance incontestée, est en dehors du cadre que je me suis tracé.

Je reviens aux *voies et moyens* en rappelant brièvement un sujet ancien que les récents travaux de M. Ciamician viennent d'élucider et de rénover : l'action spéciale de la lumière au point de vue chimique

Tout d'abord, en dehors des expériences irréversibles et des mesures effectuées par Bunsen, par Roscoe et plus récemment par M. G. Lemoine [3], il est intéressant de constater que toutes les actions déterminées par la lumière ne sont pas nécessairement irréversibles. Précisément M. Cohen a démontré que l'anhydride sulfurique SO^3 se décompose à la lumière, et qu'il se reconstitue dans l'obscurité. Or la combinaison $SO^2 + O = SO^3$ se faisant avec dégagement de chaleur, l'énergie lumineuse compense ici l'énergie calorifique Ce phénomène n'est pas isolé ; il se rapproche du changement de couleur à la lumière de certains composés qui, d'après M. Markwald et d'après M Stobbe, reprennent leur teinte primitive dans l'obscurité.

M. Ciamician [4] a ajouté à ces résultats une suite remarquable de faits. En premier lieu, il sut tirer de la réduction de la quinone par l'alcool les plus heureuses généralisations :

$$C^6H^4O^2 + C^2H^6O = C^6H^6O^2 + C^2H^4O \text{ (aldéhyde)}$$

C'est ainsi qu'en remplaçant l'esprit de vin par tout autre corps comportant la fonction alcool, il parvint à transformer les *ites* en *oses*. Dans une autre série l'alloxane put être changée en alloxantine, dans des conditions analogues.

D'autres métamorphoses spéciales, que ne donne pas l'action directe de la chaleur ou de l'électricité, ont été réalisées

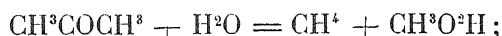
(1) Arm Gautier. Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux et sa localisation. *Comp Rend.*, 1899, t. CXXIX et t. CXXX

(2) *D'où l'importance de réactifs sensibles, comme le formol de Trillat, etc.*

(3) G. Lemoine, *Ann de Chim. et de phys.* 1871, t. XXIV et 1877, t. XXII. Assoc. pour l'avancement des Sc. 1878. *Comp. rend.* 1882.

(4) Ciamician, *Confér. à la Soc. chim* juin 1908

par M. Ciamician : la plus étonnante est la scission des acétones par l'eau en carbure et en acide :

$$CH^3COCH^3 + H^2O = CH^4 + CH^3O^2H ;$$

car elle s'étend aux cyclohexanones, dont elle ouvre le cycle pour former des acides à chaîne longue [1].

Les condensations obtenues par M. Paterno sur la benzophénone, le diphénylméthane, le cyanure et d'acétate de benzyle, sont intéressantes par leur caractère de généralité, mais elles ne sont point exceptionnelles [2]; M. Ciamician en a indiqué de comparables. Il en est tout autrement de cette classe de composés que M. Paterno a obtenue par l'action de la lumière sur les aldéhydes ou sur les acétones mélangées à des carbures éthyléniques. M. Paterno en a fait ressortir la propriété inattendue de se scinder sous l'action de la chaleur en leurs constituants primitifs, et il espère, non sans raison, tirer de ce mode d'action la synthèse des résines [3].

Ces corps, la théorie les explique, mais leur mode de formation et leurs propriétés sont imprévues, puisque nous voyons la chaleur tantôt agir comme la lumière, tantôt défaire les composés produits par la lumière.

(1) Ciamician, *loc. cit.*

(2) E. Paterno, *Acad. dei lincei*, févr. 1909.

(3) *Bull. Soc. chim.* 1909, t. VI, p. 758. Voir aussi E. Paterno e Chieffi. *Gazz. Chim Ital.* Anno XXXIX Parte 1.

CHAPITRE V

CHIMIE MINÉRALE

Influence de la théorie sur la découverte des éléments. — Le rôle des nombres. — Les gaz de l'air. – Récents progrès de la Chimie des métaux. — La valence des métaux et la notation. – Les affinités secondaires. — Les complexes. — Hydrolyse et ionisation. — Incertitude de la molécule minérale. — La molécule dissoute et les théories liquidogéniques.

Le détachement apparent de Dumas pour les théories organiques qu'il avait tant contribué à fonder, tenait peut-être à ce qu'il pensait que toutes les conceptions chimiques devaient inévitablement se fondre dans l'hypothèse de Prout sur l'unité de la matière. Voilà sans doute pourquoi il stimulait de tout son pouvoir les recherches de Stas sur les poids atomiques, et pourquoi, malgré son grand âge, je l'ai vu se rendre avec empressement à l'invitation de Schutzenberger, et suivre, avec un intérêt manifeste, les expériences de ce savant sur la transmutation des éléments [1] dont on n'osait alors

(1) Nous avions trouvé, Schutzenberger et moi, que le platine chauffé au feu de forge absorbait plus de 5 o/o de silicium et fondait, tandis qu'en arrêtant l'azote, toutes choses égales, le métal restait intact, comme s'il était capable de polymériser l'Azote (Az = 14), enveloppe gazeuse du globe terrestre, pour le transformer en Silicium (Si = 28) enveloppe solide de la terre. Répétée dans un four à gaz cette expérience fut négative (1880-81).

Schutzenberger tenta ensuite les expériences les plus variées dans le but de transformer l'oxygène en soufre, etc.

Après l'invention du four électrique, l'expérience initiale fut répétée en lançant de l'azote sur du platine dans le creuset d'un four Moissan. Avec l'azote chimique et en s'efforçant de ne pas dépasser la température de fusion du platine, les résultats furent négatifs (Recherches inédites de l'auteur).

avouer le but ; tandis qu'aujourd'hui, il vaudrait mieux nier l'existence de la matière que d'émettre un doute sur son unité.

Il n'y a pas d'autre signification à donner aux remarques de l'illustre chimiste touchant les relations numériques qui relient les poids atomiques entre eux dans une même famille, et qui, espérait-il, devaient expliquer les variations des propriétés des éléments. Vers 1860-1865, Dumas faisait remarquer que dans la famille de l'oxygène et dans celle du magnésium, les poids atomiques sont des multiples de 8, et que la différence entre les éléments correspondants de ces séries est également 8 :

Oxygène . .	16	Soufre.	32	Sélénium	80	Tellure	128
Magnésium .	24	Calcium	40	Strontium	88	Baryum	136
Diff.	8		8		8		8

En d'autres termes, dans plusieurs familles, les poids atomiques des éléments se rattachent à l'atome typique a par une formule de la forme $P = a + nd$, où d est multile de 4.

Les corps de la famille du lithium présentent la même particularité :

Lithium $a = 7$, sodium $23 = 7 + 16$, potassium $39 = 7 + 2 \times 16$

Dans la famille de l'oxygène, $a = 16$ et $d = 16$ ou 4^2
Dans celle du magnésium . $a = 24$ et $d = 16$ »
Dans celle du lithium . . $a = 7$ et $d = 16$ »

La classification de Mendéléieff fit oublier ces résultats à la suite des sanctions brillantes et presque immédiates que lui apportèrent les découvertes de M. Lecoq de Boisbaudran [1], bientôt suivies de celles de Clèves, de Marignac, de Nilson [2] et de Winkler.

L'idée de périodicité, antérieurement émise par Chancourtois, ressortait avec force du tableau de Mendéléieff parce que les principaux poids atomiques sur lesquels il basait son système de classification étaient d'ores et déjà définitivement fixés par les travaux de Marignac, de Dumas, par la réforme de Gerhardt et celle de Cannizzaro, et que les nombres ainsi

(1) En l'année 1875.
(2) En l'année 1880

obtenus respectaient les analogies chimiques, conformément au postulat de Berzelius (Voir p. 15).

Le tableau de Mendeléieff a réagi à son tour sur le choix des poids atomiques de certains éléments et sur la recherche de certains autres. Outre les exemples cités par M. Ladenburg [1], il est utile d'insister sur les perfectionnements apportés au mode de détermination basé sur celle des densités gazeuses, corrigées suivant les indications fournies par Regnault, Van der Wals, Amagat, et dont le plus bel exemple a été donné par Lord Rayleigh [2].

En France, M. Leduc [3] frappé de l'écart qu'il constatait entre les résultats des analyses en poids et des analyses en volume de l'eau, avait conclu à l'existence d'erreurs systématiques dans les expériences de Dumas, et démontré que le poids atomique de l'Oxygène O = 16, par rapport à l'hydrogène H = 1, était trop fort, et se réduisait à 15,88.

Il fallait donc corriger tous les poids atomiques et diminuer les valeurs admises dans le rapport complexe 1 : 1 008, ou bien les rapporter à O = 16, et admettre pour l'Hydrogène une valeur supérieure à 1 [H = 1,008 d'après les déterminations de M. Noyes voisines de celles de M. Leduc].

C'est à cette dernière résolution que l'on s'est arrêté.

D'autre part, les déterminations volumétriques de Lord Rayleigh, de Guye, de D. Berthelot, oscillent autour du nombre 14,008 pour l'azote (avec O = 16) ; de sorte que la conclusion de Stas relative à l'inanité de l'hypothèse de Proust se trouve confirmée.

Tel n'est pourtant pas, l'avis de M. Hinrichs [4] qui a entrepris des recherches de haute précision en se servant exclusivement de vases de platine ou de quartz pour éviter l'attaque du verre ; cependant les déterminations faites avec les mêmes précautions par d'autres chimistes américains : MM. Richards, Morley et Noyes, obligent à une certaine réserve. Il convient d'ailleurs de remarquer que la question de l'unité de la matière ne peut être résolue par la considération d'une com-

(1) Pages 301 et 302.
(2) Lord Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society*, 1892.
(3) Leduc. *Comptes rendus*, t CXIII, p 71, 129 et 186.
(4) True atomic weights. - Saint-Louis 1891 et *Comptes rendus*, 1893

mune mesure entre les poids atomiques des éléments, attendu que toute détermination absolue est irréalisable si l'on admet la dégradation des atomes, ou si seulement la stabilité des corps pesés n'est pas infiniment grande. Le raisonnement suivant s'applique à l'un et à l'autre cas :

Considérons, par exemple, l'élément radium. A l'état de bromure, ce métal dégage de l'hélium d'une manière continue, sans qu'on sache ce que devient le brome résultant de l'émission de ce gaz. Que le brome se dégrade suivant une loi différente de celle du radium, ou qu'il reste fixé à l'état de solution solide ou combiné sous forme de bibromure, dans tous les cas, le rapport des poids $\frac{Ra}{Br^2}$ change à tout moment d'une manière insensible à la meilleure balance. Si, par suite de ces variations infinitésimales, il est impossible de fixer d'une façon absolue le poids atomique du radium par rapport à celui du brome, la détermination rigoureuse du poids atomique de l'uranium sera *a fortiori* moins accessible encore aux pesées absolues, puisque la dégradation de ce métal est infiniment plus lente que celle du radium.

Avant d'aborder les phénomènes de dégradation qui seront décrits avec de plus longs détails au Chapitre X, il nous faut signaler une dernière conséquence très importante du classement périodique de Mendéléieff.

Après sa découverte de l'argon en collaboration avec Lord Rayleigh, Sir W. Ramsay entreprit de rechercher ce gaz dans les minéraux.

On sait comment il retira l'hélium de la clévéite, où il espérait trouver l'argon. Ces deux gaz nouveaux étant mono-atomiques, Sir W. Ramsay les considéra comme les premiers termes d'une famille nouvelle qu'il intercala dans le tableau de Mendéléieff. Conduit ainsi à soupçonner l'existence de termes supérieurs, il appliqua à l'air liquide les principes de la distillation fractionnée, dans le but d'isoler d'autres gaz. Telle est l'origine de la découverte du néon, du crypton et du xénon [1].

Ainsi la classification basée sur la connaissance exacte des poids atomiques, jointe aux méthodes de la Chimie organique,

(1) Congrès de Clermont pour l'avancem. des Sc. 1908. — Confér. de Sir W. Ramsay.

ont contribué à la découverte d'éléments singuliers et absolument inattendus.

Dans le tableau de Mendéléieff, les têtes des séries en indiquent les propriétés typiques, qui semblent se résumer dans la valence des éléments. Le chlore généralement monovalent se comporte comme l'hydrogène, l'histoire des substitutions le démontre surabondamment. La tétravalence du carbone résume presque toute l'histoire de la Chimie organique, et la pentavalence de l'azote se manifeste même encore quand ce composé est réduit au rôle de constituant secondaire, comme dans la pyridine, la quinoléine ou la nicotine dont M. A. Pictet a fait connaître la constitution et la synthèse [1].

Précisément, avec la valence, les propriétés saillantes d'un élément ressortent immédiatement de la place qu'il occupe dans le tableau de Mendéléieff qui, effectivement, retrace les familles naturelles de Dumas. Par exemple, la possibilité pour le Silicium de jouer en Chimie organique un rôle analogue à celui du carbone, a été mise en évidence par Friedel, et étendue à la métallurgie moderne par les études de Moissan sur le déplacement réciproque du carbone et du silicium dans les fontes [2]. Si toutefois les siliciures d'hydrogène sont moins nombreux que les hydrocarbures, les travaux de M. Lebeau montrent cependant qu'il est possible d'en étendre le nombre [3].

Ces rapprochements s'accentuent au fur et à mesure que les métaux sont mieux connus grâce aux applications industrielles de l'électricité; c'est-à-dire à l'extension des procédés de Cowles, d'Acheson, de Minet, de Héroult, de Kiliani, de Bullier, auxquels il convient d'ajouter les travaux si variés de Moissan et de ses élèves : Lebeau, Copaux, Rengade [4]...

Ce ne sera pas une répétition du livre de M. Ladenburg que de signaler les élégantes méthodes appliquées par M. Guntz à la production du lithium et à celle du baryum. Avant M. Guntz, on avait certes employé les sels doubles, mais l'idée de mélanger deux sels d'un même groupe, deux sels alcalins, pour

(1) V. Ladenburg, p. 366.

(2) Moissan. *Compt. rend.* 1894, t. CXIX, p. 1172.

(3) Lebeau. *Compte rend*, t. CXLVIII, p. 43.

(4) MM. Gall et de Montlaur ont appliqué les premiers l'électricité à la Grande Industrie chim. (Brevet du 6 mars 1887), à Villiers (Oise). *Zeit f. Angew. Chem.* 1889. Mais c'est un autre ordre de faits.

abaisser la température de l'électrolyte, lui a donné des résultats si heureux qu'à partir de ce moment, les tentatives du même genre se sont multipliées [1]. Elles ont abouti à faire, du calcium, que Moissan avait déjà obtenu par voie chimique, un produit courant, constamment employé en Chimie organique et en Chimie minérale.

En somme, entre les réactions au four électrique dont les températures surélevées sont parfois produites par des courants alternatifs, et celles qui, comme l'électrolyse des corps dissous ou la fabrication des chlorates par le procédé Gall et de Montlaur, se font au-dessous de 100°, M. Guntz a intercalé l'électrolyse de sels méthodiquement surfondus qui n'emprunte pas au courant la chaleur indispensable à la fusion, et utilise intégralement l'action électrolytique.

Pour voir la Chimie minérale sous ses faces multiples, il faut ajouter aux résultats obtenus par ces méthodes diverses, les découvertes de Moissan et de Maquenne sur les carbures [2] et sur les azotures, l'étude des hydrures métalliques par Moissan [3], celles des siliciures par Lebeau [4], les travaux multiples de M Matignon, et ceux de M. Joannis sur les métaux ammonium. Toutefois ces derniers se rattachent plutôt à la Chimie des basses températures [5], c'est-à-dire à l'emploi des réfrigérants du genre chlorure de méthyle et éthylène que Moissan a utilisés pour isoler le fluor, Hautefeuille et Chappuis pour liquéfier l'ozone dans l'appareil Cailletet, Olszewski pour liquéfier l'hydrogène, etc. Depuis la liquéfaction de l'air par Linde, Hampsen et Claude, et surtout depuis l'invention des vases spéciaux de M. Dewar, l'usage du froid est entré encore plus profondément dans la pratique chimique, soit pour purifier les corps, soit pour étudier les réactions à basse température, comme la combinaison de l'hydrogène et du fluor (Dewar et Moissan) ; comme la for-

(1) Guntz *Compt. rend* , 1893, t CXVII, p. 732.

(2) *Congr intern* Paris, 1900 Dès 1892, M Maquenne avait obtenu les azotures alcal. et un carbure de baryum capable de dégager de l'acétylène au contact de l'eau *Comp. rend.*, t. CXIV, p. 25, 220 et 236.

(3) *Congr. intern de Berlin.* 1903.

(4) Lebeau *Comp. rend.*, t. CXXXV, p. 475 et t. CXXXVI, p. 89.

(5) Joannis *Comp. rend* , 1893, t CV, p 1370, et *Ann. Ch. et Ph.* 1906, VII, p. 5.

mation d'hydrosulfite, de formiate et d'oxalate [1] dans l'action des gaz sulfureux et carbonique sur l'hydrure de sodium (Moissan), etc.

En dépit de ces progrès apportés à la connaissance des éléments minéraux et au maniement de leurs composés, on n'a encore forgé pour aucun métal un outil comparable à la valence des métalloïdes. Cependant chez les métaux l'existence d'une valence déterminée est indéniable. Elle s'exerce aussi nettement à l'endroit d'un élément comme le chlore, qu'envers un radical comme l'éthyle : les travaux de Cahours et Riche sur les composés organométalliques de l'étain, du plomb, sont significatifs sur ce point [2]. Pour les métaux aussi, la valence est donc fondamentale, et il ne saurait en être autrement, car cette propriété n'est que l'adaptation de la loi des proportions définies à l'élément particulier que l'on envisage.

Il est d'autant plus nécessaire d'insister sur ce fait, qu'à l'étranger on confond aujourd'hui cette propriété atomique avec les groupements moléculaires, j'allais dire cristallographiques, exigés par la formation des réseaux cristallins qui, eux aussi, se font en proportions définies. Les fondateurs de la Chimie organique n'ont pas commis cette faute. Leurs formules basées sur la tétravalence du carbone ne représentent que les propriétés chimiques essentielles, fonctionnelles, et non les affinités secondaires dont dérivent les hydrates et autres juxtapositions. Il y a là une lacune incontestable, mais ils ont préféré ne pas la combler que de toucher aux fondements de l'édifice organique, notamment à la valence [3].

(1) MOISSAN. *Compte rend.* 1902, t. CXXXIV, p. 135

(2) Ce Mémoire de Cahours et Riche est trop oublié ; et c'est sans doute pourquoi on perd si souvent de vue la grande importance de la valenee métallique.

(3) Il serait également souhaitable que la formule d'un sel double tel que la carnallite ou certains hydrates dans lesquels les constituants conservent toutes leurs propriétés, se distinguât de celle d'un *complexe* où les propriétés des constituants sont plus ou moins marquées La question est des plus ardues ; car déjà dans la comparaison de deux sels d'une même famille, $BaCl^2$, $2H^2O$ et $CaCl^2$, $2H^2O$, qui ont même allure en dissolution, on constate que l'action de la chaleur provoque un dégagement de gaz chlorhydrique chez l'un d'eux et non chez l'autre, si bien que

Cependant rien ne serait plus facile que de faire entrer l'eau de cristallisation dans la constitution de la molécule. Par exemple, rien n'empêcherait de donner à l'acide oxalique cristallisé $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$, 2 H^2O la forme $\begin{matrix} C(OH)^3 \\ | \\ C(OH)^3 \end{matrix}$. Si on ne l'a pas fait, c'est probablement parce qu'aussitôt on se serait heurté à d'autres cas plus embarrassants, comme celui du tartrate potassique $C^4H^4O^4K^2$, $\frac{1}{2}H^2O$ qui ne répond à aucun jeu de valences, et parce que, l'acide oxalique étant bibasique et non pas hexabasique, on a tenu avant tout à exprimer ce caractère fondamental.

Ces observations s'ajoutent aux réserves faites par M. Ladenburg au sujet de la notion de *valence secondaire*, introduite par M. Werner pour expliquer la fixation des molécules H^2O, NH^3, KCl sur l'atome central dans les composés de la Chimie minérale [1]. Admettre en effet, le remplacement réciproque de ces molécules par des équivalents de chlore, c'est oublier tout ce que nous apprend la Chimie organique, jusqu'à ses enseignements relatifs aux composés organo-métalliques.

Pour représenter les ferrocyanures, Gay-Lussac s'était contenté de supposer l'existence d'un radical composé ($Fe\,Cy^6$) jouissant de la propriété de s'unir aux métaux, d'où la notation habituelle ($Fe\,Cy^6$) K^4, et par extension $PtCl^6$ $(NH^4)^2$, appliquée à ce genre de sels complexes. De même, M. Werner met entre crochets le radical composé, qu'il considère comme une première sphère d'attraction dans laquelle le métal est lié aux autres corps soit par des valences principales (*Hauptvalenzen*), soit par des valences secondaires (*Nebenvalenzen*) comme dans les cobaltamines $[Co(NH^3)^4\ Cl^2]$. Il appelle indice de coordination le total des éléments monovalents et des corps définis que fixe le métal. Comme l'implique d'ailleurs l'hypothèse de Gay-Lussac, la première sphère est un *ion* qui par des valences secondaires émanées de l'azote, du chlore, de l'hydrogène qui la composent, retient dans une deuxième sphère les autres éléments de la molécule : ceux-ci sont les ions de signe

l'expression de cette propriété exigerait pour l'état solide un schéma différent de celui qui convient à l'état dissous.

(1) LADENBURG, p. 355, 356 et 357.

contraire. Par exemple, dans le sel ammoniac, la première sphère [NH^3] de M. Werner (qui dans ce cas n'est pas un ion) retient la seconde, HCl, par les valences secondaires de l'azote et de l'hydrogène [1], et non plus par les seules propriétés de l'azote dont la pentavalence, suscitée par les corps à tendance acide, conduisit Hoffmann à ses belles synthèses d'amines. Cette conception de M. Werner est un retour aux formes dualistiques et équivalentaires NH^3,HCl ou NH^3 HO. NO^5 ($O = 8$), qui ont dominé si longtemps l'enseignement en France, avec restauration mitigée des radicaux réels de Dumas, et auxquelles on avait opposé justement les synthèses d'Hoffmann, le parallélisme des valences dans les composés minéraux et organiques démontré pour le zinc par Frankland, pour le plomb et l'étain par Cahours et Riche, etc..., etc..

M. Werner a principalement illustré ses conceptions par l'histoire des sels ammoniés. Décrit par Gmelin en 1822, l'oxalate lutéocobaltique était oublié quand, en 1851, parut le Mémoire de Fremy relatif à la découverte d'une vingtaine de cobaltamines, et au pouvoir du chlorure purpuréocobaltique de ne céder la totalité de son chlore au nitrate d'argent qu'à l'ébullition.

Cette importante observation de sels doubles, dans lesquels un élément constitutif se trouve dissimulé comme dans les ferrocyanures, a été complétée par les recherches de Gibbs et Gent (1856), par les nouvelles découvertes de Fremy sur les premiers composés ammoniés du chrome (1858), par celles de Clève en 1862, enfin, plus récemment, de 1870 à 1875, par les travaux de Krok [2], de Favre et Valson, de F. Rose et de Gibbs.

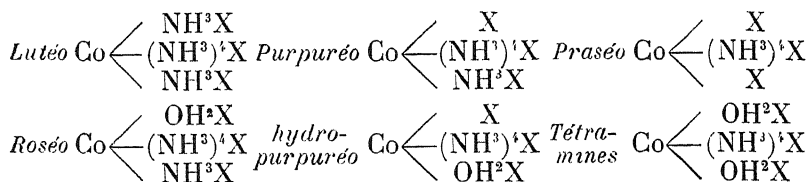
Il convient encore de citer les travaux de Christensen [3], et de ceux Joergensen [4] qui sont tout particulièrement remarquables. S'étant aperçu que l'acide sulfurique concentré déplace à froid les deux tiers du chlore du chlorure purpuréocobaltique, pour donner un chlorosulfate où le chlore résiste au nitrate d'argent comme dans les sels de Fremy, M. Joergensen fit des observations analogues sur les

(1) Werner. *Neue Anschaungen*, p. 98.
(2) Krok *Lunds Univ. Arsskrift*, 1870.
(3) Chistensen. *J. prakt. Chem.* 1881, t. XXIII et XXIV.
(4) Joergensen. *J. prakt. Chem.*, t. XVIII, XIX, XX, etc...

bromures et les nitrates, et constata finalement que l'eau, en remplaçant partiellement l'ammoniaque dans les sels lutéo-cobaltiques $[Co^2(NH^3)^{12}]X^6$, $nH^2O]$, donne les sels roséocobaltiques $[Co^2(NH^3)^{10}(H^2O)^2]$ X^6, nH^2O, (le signe X représentant des radicaux acides de la forme Cl, Br, NO^3, etc.).

Utilisant enfin les schémas de Blomstrand et les déterminations cryoscopiques de J. et. E. Petersen, M. Joergensen, après un travail expérimental considérable, proposa les constitutions suivantes basées sur la pentavalence de l'azote, la tétravalence de l'oxygène et sur l'hypothèse que tout radical dissimulé est directement fixé au cobalt :

$$\textit{Lutéo}\ Co\begin{cases} NH^3X \\ (NH^3)^4X \\ NH^3X \end{cases} \quad \textit{Purpuréo}\ Co\begin{cases} X \\ (NH^3)^4X \\ NH^3X \end{cases} \quad \textit{Praséo}\ Co\begin{cases} X \\ (NH^3)^4X \\ X \end{cases}$$

$$\textit{Roséo}\ Co\begin{cases} OH^2X \\ (NH^3)^4X \\ NH^3X \end{cases} \quad \textit{hydro-purpuréo}\ Co\begin{cases} X \\ (NH^3)^4X \\ OH^2X \end{cases} \quad \textit{Tétramines}\ Co\begin{cases} OH^2X \\ (NH^3)^4X \\ OH^2X \end{cases}$$

Ces formules font apparaître un radical trivalent saturé par 3X dans les sels lutéo, un radical divalent dans les purpuréos, et un autre monovalent dans les praséos. Tous renferment l'atome de cobalt $Co\langle$ uni à trois groupes qui ne sont pas nécessairement identiques.

En discutant les conclusions de M. Joergensen, M. Werner [1] remarqua qu'on passe logiquement d'un sel lutéocobaltique, par pertes successives d'ammoniaque, au composé praséo dans lequel l'expérience accuse trois radicaux négatifs dissimulés, tandis que, d'après sa filiation, deux seulement devraient l'être. Il vaut donc mieux conclure, ajoute M. Werner, que si l'état dissimulé résulte de la fixation directe du radical sur le métal, et que si dans la molécule praséocobaltique les six radicaux sont dissimulés, c'est que le métal est capable de fixer tous ces groupes.

Ici s'introduit la confusion contre laquelle s'élève M. Ladenburg. Les six groupes qui se fixent sur le métal ne sont pas comparables : Cl est un radical monovalent, mais non pas NH^3, encore moins H^2O, dans les sels roséos. De plus, M. Joergensen cite, outre la série des oxalotétramines, plusieurs

(1) WERNER. *Z. Anorg. Chem.* 1893, t. III

exceptions à la fixité de l'indice de coordination et au caractère de conductibilité électrique, invoqués par M. Werner pour rapprocher les corps d'un même type.

Pour conserver l'indice de coordination, sans changer le sens de la notion de valence, mieux vaudrait, comme l'a fait M. Wyrouboff, à la suite de ses études sur les oxalates et sur les sulfates chromiques, admettre que, dans les sels dissous, la combinaison des groupes non dissimulés n'est qu'une juxtaposition de la base à l'acide ; car alors l'oxyde $Cr^2(OH)^6$ reste en regard des molécules acides 6HCl ou $3SO^4H^2$ dans les sels non dissimulés, tandis que, dans les composés dissimulés, le chlore ou le radical SO^4 est rivé au métal. Dans tous les cas, l'influence coordinatrice des six oxhydryles (OH) de l'oxyde est la conséquence de leur action plus ou moins complète sur six valences acides.

L'interprétation de M. Wyrouboff est une extension de l'explication donnée par Gay-Lussac à la réaction des sels dissous (NaCl) par exemple sur ($AgNO^3$) : les deux sels sont partiellement décomposés en leurs constituants NaOH et HCl, AgOH et HNO^3, d'où l'élimination correspondante et sans cesse renouvelée du sel insoluble par l'action directe de AgOH sur HCl. Aujourd'hui on a substitué à cette hydrolyse partielle, l'*ionisation* partielle, modification d'uue hypothèse destinée à mettre les faits en harmonie avec la théorie unitaire.

Comme les théories précédentes, celle de M. Wyrouboff est basée sur la nécessité de souder directement le métal à l'élément pour provoquer leur dissimulation réciproque ; cette hypothèse est loin d'être justifiée. Dans les émétiques, qui sont les types de corps dissimulés les plus anciennement connus et les mieux étudiés, c'est sous la forme de radicaux spéciaux (SbO), (FeO), (BO) que les éléments minéraux se dissimulent, et la fixation directe d'un métal sur le carbone est insuffisante pour déterminer le phénomène dans les tartrates. De plus, dans ces émétiques si bien étudiés, où la dissimulation est certaine et indépendante de la température, on ne voit plus apparaître l'indice de coordination 6 qui, d'après M. Werner, caractérise les complexes du rhodium, du cobalt, du chrome, du fer, etc.

A un autre point de vue, l'étude des sels de chrome a

mis en lumière l'existence de plusieurs degrés d'hydrolyse, ce qui, à mon avis, est de nature à préciser les phénomènes d'ionisation. Tout d'abord M. Recoura a pu déterminer avec certitude, par des procédés thermochimiques, la constitution de certains sels dissous [1]. Il a montré notamment que le sulfate chromique violet donne à l'ébulition, par abandon d'acide sulfurique, un sel condensé $Cr^4O (SO^4)^5$. Cette hydrolyse totale ne s'arrête pas à ce corps, auquel l'eau chaude peut encore enlever une portion de son acide ; elle s'étend à toutes les solutions de sulfates chromiques, aluns, sels verts normaux, etc. [2]. Corrélativement à ces dédoublements, une partie de l'acide se dissimule, comme l'avaient vu déjà Favre et Valson [3].

Il convenait alors de rechercher si la condensation de la molécule chromique favorise l'apparition de l'état dissimulé. M. Recoura avait prouvé qu'en chauffant, en dehors de l'eau, les sels chromiques violets, on forme un sulfate dans lequel tout l'acide est dissimulé et qui, de plus, se combine à l'acide sulfurique, surtout à chaud, pour donner les *acides sulfochromiques* décrits dans son mémoire de 1895 (*Ann. de Chim. et de Phys.*).

En dehors de ces composés polymoléculaires, M. Colson, en ajoutant de l'acide sulfureux à une solution glacée d'acide chromique, a préparé d'autres complexes qui, eux non plus, ne résultent pas d'une condensation de la molécule de sulfate chromique, Ces sels verts, quelque soit leur degré d'ionisation mesuré par la conductibilité de leurs dissolutions, ont le même pouvoir cryoscopique que le sulfate violet. La thermochimie prouve que tout l'acide y est combiné, mais inégalement. C'est cette affinité inégale révélée par les mesures thermiques qui est en rapport avec la conductibilité électrique. (Inédit).

On voit nettement par là que la chaleur n'est pas indispensable pour provoquer l'état complexe. Il y a plus, le temps intervient pour dissimuler l'acide dans les solutions chromiques

(1) Recoura, *Compt. Rend.*, t. CX, p. 1029 à 1193. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1895, t. IV.
(2) A. Colson. *Bull. Soc. Chim.* 1908, t. III, p. 90.
(3) Favre et Valson, *Compt. Rend.*, t. LXXIV, 1023.

normales et étendues; car l'hydrate chromique, obtenu par précipitation d'une solution froide d'alun de chrome, et redissous dans une proportion insuffisante d'acide sulfurique étendu, donne, à la longue, un sel condensé $Cr^4O(SO^4)^5$ dans lequel les deux cinquièmes de l'acide sont dissimulés [1]; différent de celui qui résulte de l'ébullition du sulfate violet, dans lequel, d'après Favre et Valson, les quatre cinquièmes de l'acide sont dissimulés.

L'influence du temps importe à la connaissance du mécanisme de cette transformation. Grâce à elle, M. Colson a pu observer une contraction des dissolutions, qui correspond sensiblement au volume d'une molécule d'eau, chaque fois qu'un radical SO^4 dissimulé redevient normal. Il semblerait qu'un groupe ($Cr = SO^4$), par exemple, en absorbant une molécule d'eau, se transforme en un radical $HO—Cr—SO^4H$ sans changer le volume de la particule saline [2]. L'état dissimule dans ces composés résulterait alors du double travail indispensable à la destruction de ces deux condensations successives, quand on veut déplacer le radical SO^4.

D'ailleurs, ce n'est pas à dire que le cas des sels chromiques soit l'unique modèle des phénomènes de dissimulation. Au contraire, il paraît certain que, dans les oxydes polybasiques ou dans les oxydes condensés, les basicités non satisfaites s'opposent à la dissociation hydrolytique des sels. Là est évidemment la cause de la précipitation incomplète des sels de zinc projetés dans un excès de potasse, qui donnent des composés définis où la base et l'acide sont manifestement dissimulés [3]. La même explication s'adapte au sel de M. Tamman $(PO^3)^3NaH^2$ où le sodium est dissimulé ; car déjà PO^4NaH^2 est un sel résistant par excès d'acidité, au lieu que PO^4Na^3 est immédiatement hydrolysé par excès de basicité.

En résumé, l'étude des *complexes* offre des variétés nombreuses et les causes de leur formation sont multiples.

Il paraît alors difficile que leur notation relève d'un principe unique. Toutefois la conception de M. Jaegersen appuyée

(1) A. Colson, *Comp. Rendt.* 1904 et 1905, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. III, p. 90.

(2) A. Colson, *Ann de Chim. et de Phys* 1903. *Bull. de la Soc. Chim.*, 1904.

(3) A. Colson, *Compt. Rend* , 1904, juin, juillet et novembre.

sur la valence, semble la plus plausible. Les défauts qu'on lui a reprochés disparaîtraient vraisemblablement si, comme celle de MM. Werner et Wyrouboff, elle ne s'appuyait pas sur cette autre hypothèse, manifestement inadmissible, d'après laquelle la dissimulation des radicaux acides serait attribuable à leur union directe avec le métal. Si cette hypothèse répondait aux faits, les sels anhydres NaCl, $PbCl^2$, $Pb(AzO^3)^2$, où l'acide est certainement uni au métal, seraient des composés dissimulés. Plus probablement, dans les sels cobaltiques tri-ammoniés $Co(AzH^3)^3(AzO^2)^3$, les radicaux (AzO^2) sont dissimulés parce qu'ils ont été isomérisés à la façon du même radical dans le nitréthane, ou du cyanogène dans les carbylamines de M. Arm. Gautier. De même dans les chlorures, le radical acide n'est probablement pas l'élément Cl, mais l'atome condensé $-Cl=Cl-$, invoqué par Blomstrand pour justifier le rapprochement des chlorosels, des sulfosels et des sels [1].

Pour donner toute son importance à la valence des métaux, la grande difficulté consiste à s'entendre sur sa valeur relativement à l'unité conventionnelle $H = 1$.

Prenons par exemple le cas du fer ou de ses analogues. Tantôt on le considère comme bivalent dans les sels ferreux et comme trivalent dans les sels ferriques, sans autre raison que de simplifier les formules des oxydes MO et M^2O^3, dont M. L. Henry a depuis longtemps démontré l'invraisemblance [2]. Sans contester la possibilité pour un élément de modifier sa valence sous l'influence de certaines excitations, à la façon de l'azote ammoniacal qui devient pentavalent vis-à-vis des acides, il serait évidemment plus conforme aux faits d'admettre que le fer est surtout tétravalent, ou au moins trivalent. La première de ces hypothèses serait en rapport avec les densités de vapeur prises par Deville et Troost, et par V. Meyer, qui attribuent aux chlorures de fer les formules Fe^2Cl^6 et Fe^2Cl^4. Comme on passe de ce dernier au précédent par une addition de chlore, c'est que le fer y possède des affinités chimiques latentes, analogues à celles du carbone dans C^2H^4 ou dans C^2Cl^4

(1) Ces analogies qui se trouvent dans le *Traité de Chimie de Thénard* de 1834, étaient classiques en France il y a 40 ans, mais on avait tort de considérer Cl et O comme équivalents.

(2) L. Henry, *Ann. de la Soc. Scient. de Bruxelles*, 1879.

En conséquence, l'oxyde ferreux devient Fe^2O^2 et le sulfate ferreux renferme le double atome Fe^2, affectant la forme $Fe^2(SO^4)^2$.

On arrive à un résultat identique par un autre chemin :

Pour expliquer certaines réactions des sulfates de cuivre, de zinc, etc. [1], on est conduit à doubler le symbole SO^4M et à écrire ces corps, soit $(SO^4H) - M'' - O - M'' - (SO^4H)$ en conservant la valence 2, soit $SO^4 = (M^{IV} = M^{IV}) = SO^4$, en augmentant la valence du métal : zinc, cuivre, fer, etc. Cette déduction, issue de considérations chimiques, est aussi en rapport avec la condensation moléculaire que subit l'acide sulfurique au contact du métal ; car une solution de sulfate cuivrique dont l'abaissement cryoscopique est A donne, après la stricte précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, une solution sulfurique dont l'abaissement est au moins 2A *quelle que soit la concentration* Inversement, quand on associe les molécules d'acide libre par l'oxyde de zinc, l'abaissement du point de congélation diminue de moitié. Il tombe au tiers quand l'acide se condense sur un sesquioxyde [2]. Or dans ces phénomènes l'influence du nombre des ions est nulle, par conséquent, les sulfates alcalins étant de la forme SO^4K^2, ceux de fer, cuivre, zinc, sont $(SO^4)^2M^2$ et non SO^4M, tandis que ceux des peroxydes M^2O^3 restent $(SO^4)^3M^2$.

L'indépendance mutuelle des ions et des déterminations cryoscopiques étant en contradiction avec les résultats obtenus par M. Arrhénius sur d'autres composés, je vais indiquer sommairement les expériences qui motivent mon affirmation, au moins vis-à-vis des sels de chrome. L'abaissement moléculaire du point de congélation, rapporté à 1 litre, est sensiblement de 4°15 pour le sulfate chromique violet et pour les sulfates verts préparés à froid, *quel que soit leur degré d'ionisation* mesuré par la conductivité électrique de leurs solutions, dans des conditions identiques. En outre, dès que l'abaissement moléculaire dépasse 4°15, la thermochimie indique toujours la mise en liberté, par hydrolyse, d'une quantité d'acide sulfurique proportionnelle à l'excès d'abaissement de température. Ces constatations s'étendent aux

(1) A. Colson, *Compt. Rend.*, juin, juillet, novembre 1904.

(2) A. Colson, *Compt. Rend.*, janv. 1905, p. 42.

solutions bouillies. L'ébullition dédoublant deux molécules $Cr^2(SO^4)^3$ en deux autres : acide sulfurique et pentasulfate (Recoura), ne devait pas, à mon avis, changer l'abaissement moléculaire de la solution initiale. L'expérience a confirmé ma supposition au-delà de mes espérances ; car en prolongeant l'ébullition, j'obtenais, après un refroidissement brusque, des nombres trop forts de 5 o/o environ, mais alors la quantité d'acide libre augmentait parallèlement par hydrolyse du pentasulfate [1]. En résumé, chaque fois que l'abaissement cryoscopique augmente c'est par suite d'une hydrolyse proportionnelle, et indépendamment de l'ionisation

D'expériences tonométriques soigneusement faites, M. Muller, et après lui M. Lespieau [2], ont conclu que le chlorure ferrique avait pour formule $FeCl^3$. Ce résultat n'est en désaccord ni avec la formule Fe^2Cl^4 que, à notre sens, il convient d'attribuer au chlorure ferreux, ni même avec la formule habituelle du sulfate ferrique ; mais il contredit les déterminations de Deville et Troost, et celles de V. Meyer.

En effet, la définition de la molécule étant une conséquence de l'hypothèse d'Avogadro, n'est rigoureuse que dans le cas des vapeurs ; les conclusions tirées de la tonométrie sont donc inadmissibles, puisque, d'après van der Wals (et c'est l'hypothèse la plus favorable), la molécule d'un liquide à T^0 est identique à la molécule de sa vapeur saturée à la même température T^0. Si l'on voulait invoquer une sorte de survaporisation qui relierait l'état dissous aux molécules dissociées par les températures très élevées, on se trouverait à la fois en contradiction avec l'hypothèse de van der Wals, et avec les expériences tonométriques elles-mêmes qui montrent que, à une même température, le chlorure ferrique se condense proportionnellement à sa concentration, au point que la dilution fournit des valeurs inférieures à la limite $FeCl^3$. Au contraire, le chlorure d'antimoine, dont la formule est $SbCl^3$ d'après sa densité de vapeur, loin d'être dissocié par dissolution, affecte une condensation qui, en liqueurs concentrées, rapproche sa molécule dissoute du poids Sb^2Cl^6, d'après les expériences précitées, qui ont été faites dans l'éther ou dans l'alcool en

(1) A. Colson, *Ann. de Chim. et de Phys.* 1907, *Soc. Chim.* 1907, t. III.
(2) Muller, *Compt. Rend.*, t. CXVIII, p. 644. Lespieau, t. CXXV, p. 1094.

ébullition. Comme les valeurs Fe^2Cl^6 et $SbCl^3$ sont indiscutables, c'est que l'hypothèse de M. van't Hoff [1] qui assimile une molécule dissoute à celle d'un gaz parfait, n'offre ici qu'une approximation lointaine, tantôt trop forte, tantôt trop faible.

Il est vrai que les solutions étant conductrices, on peut, dans le cas du chlorure ferrique, invoquer des phénomènes d'ionisation, cela d'autant plus justement que la densité tonométrique descend même au-dessous de $FeCl^3$. Il n'en est plus de même pour le chlorure d'antimoine ; encore moins pour le chlorure de zinc dont la densité tonométrique qui, de 540 tombe à 230 par l'effet d'une forte dilution, reste néanmoins le double de la densité théorique 136 correspondant à la molécule $ZnCl^2$ jusqu'ici admise.

En généralisant ces résultats, on arrive à cette conclusion qui, sans être opposée à l'hypothèse de M. van't Hoff, la modifie cependant d'une manière notable : *Si l'état dissous est comparable à l'état gazeux, les particules dissoutes sont en général condensées, c'est-à-dire plus grosses que les particules gazeuses ou molécules chimiques*. Bien entendu, dans des conditions identiques de température et de pression.

En résumé, l'expérience vient de nous prouver : 1° que l'on altère souvent la véritable valeur de la molécule chimique par raison de simplification ; ainsi on écrit $FeCl^2$ et $ZnSO^4$ au lieu de Fe^2Cl^4 et $Zn^2(SO^4)^2$, cequi change du simple au double le dénombrement des molécules ; 2° que l'hypothèse d'un nombre des molécules dissoutes au moins égal à celui des particules chimiques, est contraire à des faits parfaitement caractérisés. On voit alors la difficulté de connaître avec certitude le rapport qui existe entre le nombre des molécules dissoutes, d'une part, et les données cryoscopiques ou tonométriques, d'autre part. Si l'on veut résoudre cette question, capitale pour l'étude des corps dissous et des questions qui s'y rattachent, il importe avant tout de connaître la signification exacte des expériences physicochimiques dont on fait si souvent un usage mal approprié

M. Mathias, en discutant les phénomènes de tonométrie et de cryoscopie, a très justement remarqué que les équations fondamentales qui lient les tensions f ou les températures

(1) Hypothèse déjà exprimée par M Rosenstiehl en 1870. (Voir p 93).

de congélation T, aux nombres n et n' des molécules dissoutes et dissolvantes :

$$\frac{f-f'}{f} = k\frac{n}{n+n'} \qquad \text{et} \qquad T - T' = K\frac{n}{n+n'},$$

n'impliquent pas l'identité des molécules gazeuses et des molécules liquides. Elles comportent seulement la nécessité que les nombres correspondants N et N' de ces dernières soient liés aux nombres n et n' des premières par les relations :

$$N = \lambda n \qquad\qquad N' = \lambda n'$$

qui ne présentent aucun désaccord avec les théories liquidogéniques de de Heen, de J. Traube... [1].

Comme jusqu'ici rien ne démontre l'identité des deux sortes de molécules, puisque personne n'a établi qu'en dehors du point critique, λ est nécessairement égal à 1, l'hypothèse de M. Mathias reste plausible.

Tirons en toutes les conséquences possibles.

D'abord les formules de Raoult ne sont pas changées. Ensuite, dans le cas où la valeur de T — T' paraît anormale, trop forte par exemple, l'hypothèse que les particules dissoutes se confondent avec les molécules chimiques oblige à conclure que les molécules dissoutes sont dissociées, par hydrolyse ou par dédoublement. Le cas de l'hydrolyse est fréquent, nous l'avons rencontré dans l'étude des sulfates chromiques, nettement caractérisé par des mesures thermochimiques en accord avec les mesures cryoscopiques L'hypothèse de M. Mathias rend très bien compte de ce genre d'actions ; de plus l'idée d'une association de molécules chimiques formant la particule dissoute, permet en outre d'attribuer les valeurs anormales de T — T' à une scission de N particules complexes en N $(1 + a)$ particules nouvelles ; c'est-à-dire au fait que le coefficient d'association de ces molécules cesse d'être régulier, et se réduit pour le corps dissous dans le rapport $\frac{1}{1+a}$. Appliquons aux chlorures métalliques : la molécule

(1) De Heen appelle *théories liquidogéniques*, celles qui expliquent les propriétés de l'état liquide et de l'état gazeux par l'existence à une même température de deux sortes de molécules pouvant se transformer l'une dans l'autre — *Rech. sur la phys. comparée*, 1888.

chimique du chlorure d'antimoine est $SbCl^3$, celle du chlorure ferrique Fe^2Cl^6 Or dans l'éther et l'alcool celle du corps le plus volatil n'atteint la forme MX^3 qu'à la limite ; tandis qu'aussitôt le sel ferrique prend la forme MCl^3, quoique sa molécule gazeuse soit plus fixe et renferme deux fois plus de chlore. L'action du solvant n'est donc pas identique sur les deux corps : il associe différemment les deux molécules.

Bien plus, l'hypothèse de M. van't Hoff exige nécessairement que la molécule dissoute ne soit jamais inférieure à la molécule chimique. Or, le chlorure de zinc dissous dans les solvants organiques, et les sulfates de cuivre, de zinc... dissous dans l'eau, sont en opposition avec cette nécessité, puisque la cryoscopie y dénote une association moléculaire que la dilution ne fait pas disparaître.

Voici même des cas où se manifeste la possibilité de dédoubler une molécule dissoute, à température constante et sous volume constant, c'est-à-dire en dehors de toute question de dilution : Les sulfates chromiques verts, obtenus par dessication dans le vide des composés formés à froid dans l'action de l'acide sulfureux sur l'acide chromique, ou ceux qui se forment par la dessication à 80° du sulfate de chrome violet, se dissolvent lentement dans l'eau glacée. Si l'on détermine l'abaissement du point de congélation de la dissolution, on trouve des nombres qui augmentent avec le temps, jusqu'à ce qu'ils atteignent une valeur double de celle que l'on observe tout au début.

D'autre part, dans ces expériences, le changement du pouvoir cryoscopique n'a aucun rapport avec le degré d'ionisation déduit de la conductibilité de la solution [1], de sorte qu'il n'y a pas à envisager les phénomènes d'ionisation. Donc ici lorsque la masse liquide exerce sa fonction dissolvante, elle groupe les n molécules chimiques en $N = \lambda n$ molécules liquides. Si ensuite la cryoscopie indique que N double sous la seule influence du temps, il faut bien que le coefficient d'association change, puisque le nombre des molécules chimiques n et le nombre des molécules d'eau n' restent invariables. En d'autres termes, en assimilant un corps dissous à une vapeur, l'état de cette vapeur ne peut changer

(1) A. Colson, *Compt. Rend.*, fév. 1907. *Ann. de chim et de phys.*

quand son volume et sa température restent constantes; si l'état du corps (la pression) (n) varie c'est que l'assimilation n'est pas légitime. L'action dissolvante change le nombre des particules qui déterminent la pression dans la théorie cinétique.

Remarque — Dans l'hypothèse qui vient d'être développée, la valeur de λ est constante pour le plus grand nombre des corps dissous ($\lambda = 2$, si l'on veut) dans ce cas normal. De plus, la conductibilité électrique dépend à la fois du dédoublement de λ, et de l'hydrolyse du composé.

La conductibilité des dissolutions dépend forcément de cette désagrégation des particules dissoutes, mais elle dépend aussi de la nature des corps dissous. C'est sur le changement brusque des conductibilités, au point de neutralisation, que M. Dutoit a basé sa méthode de *volumétrie physicochimique*[1]. En ajoutant $NaOH$ à HCl très étendu, la conductibilité s'abaisse régulièrement, pour remonter brusquement quand, après neutralisation, aux ions (ou aux molécules) du sel s'ajoutent ceux du réactif.

(1) Dutoit Confér. à la Soc. chim., 5 juin 1910

CHAPITRE VI

LA CHIMIE DES CORPS RADIOACTIFS

La matière rayonnante ou radiante et ses manifestations — La radioactivité et ses propriétés — Découvertes de M et Mme Curie. — Le radium et ses analogues — L'émanation. - Désagrégations atomiques et transmutations. — Travaux de MM Ramsay et Rutherford — Les spectres de phosphorescence et leurs particularités — Effets physiologiques.

Dès 1809, H. Davy envisageait la possibilité de réduire le nombre des éléments à deux ou trois espèces de matière pondérable, combinées en quantités différentes. Il se servait de l'expression « *matière rayonnante* », que Faraday a ensuite considérée comme un quatrième état de la matière, consistant en « corpuscules ultra-atomiques infiniment ténus, bien moindres et plus légers que les atomes, et qui sont comme la base même des atomes ».

Sur ces idées, J.-J. Thomson fonda, en 1881, la théorie électrodynamique et il émit l'hypothèse que les atomes des éléments chimiques dérivent tous d'une même matière, et n'ont pas une existence éternelle, La découverte du radium, quoique issue d'autres considérations, vint apporter un appui direct à ces hypothèses.

Indiquons l'évolution de cette dernière découverte.

L'ampoule de Crookes a donné le premier moyen de réaliser une matière extrêmement diluée, dont les propriétés sont celles de la *matière radiante*. Sans insister sur les beaux résultats trouvés par Sir W. Crookes lui-même, il faut rappeler que le professeur Rœntgen a établi, à l'aide de ce merveilleux appareil, l'existence des rayons X, dont il a tiré la radiographie.

Ce dernier résultat oblige un Chimiste à ne pas laisser dans l'ombre le rôle que les platinocyanures ont joué dans cette belle découverte. Ce sont ces sels qui, illuminés par les radiations invisibles émanées de la partie fluorescente de l'ampoule de Crookes, ont révélé aux yeux l'existence des rayons X, et permis de jeter les fondements de la radiographie. De la discussion de ce phénomène luminescent, M. Henri Poincaré ayant conclu qu'inversement toute substance fluorescente doit émettre des rayons Rœntgen [1], Henri Becquerel tenta l'expérience en partant du sulfate double d'uranium et de potassium, et réussit à reproduire les phénomènes décrits par Rœntgen. Serrant de plus près ses expériences, Henri Becquerel s'aperçut en outre que tous les sels d'uranium, fluorescents ou non, y compris l'uranium obtenu au four électrique par Moissan, produisaient les mêmes effets, *sans qu'aucune énergie étrangère les eût provoqués* [2]. Tel a été le résultat inattendu d'une préparation de cyanures doubles !

En substituant à l'action photographique, qui est lente, la décharge d'un électroscope, Becquerel découvrit de plus un procédé d'observation à la fois simple et rapide, permettant l'investigation complète des phénomènes de *radioactivité*, ceux-ci étant définis par un ensemble de propriétés spéciales qui n'exige pas, comme la matière rayonnante de Faraday et comme les autres états de la matière, l'emploi d'une force pour apparaître.

Deux ans plus tard, M. Schmidt et Mme Curie, chacun de leur côté, trouvèrent que le thorium et ses composés possèdent la même faculté que les dérivés uraniques. Mme Curie comparant en outre la radioactivité de toutes ces substances [3], prouva que leur activité, mesurée par la décharge d'un électroscope, est proportionnelle à la quantité de métal contenu dans la substance.

Ces mesures ayant démontré que la pechbende de Joakimsthal et la calcolithe sont l'une trois fois plus radioactive, l'autre deux fois plus radioactive que l'uranium, Mme Curie en conclut que ces minéraux renferment des éléments plus actifs

(1) Poincaré. *Revue générale des Sciences*, janvier 1896.
(2) H Becquerel. 1896. *Comptes Rendus*, Notes diverses.
(3) Schmidt. 1898. *Wied. Ann.*, t. LXV, p. 141, Mme Curie, *Comptes Rendus*.

que ce métal L'inactivité de la calcolithe de synthèse confirma Mme Curie dans cette opinion [1], et la porta à rechercher dans les résidus de la pechblende les éléments inconnus dont l'activité est quatre ou cinq fois supérieure à celle de l'uranium Voici par quelle suite d'opérations :

L'attaque de ces résidus par le carbonate de soude, fournit des carbonates insolubles qui, après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, sont additionnés d'acide sulfurique. On sépare ainsi environ 10 kilogrammes de sulfates insolubles dont l'activité est quarante fois plus grande que celle de l'Uranium. De nouveau on transforme ces sels en carbonates ; puis, après les avoir redissous dans l'acide chlorhydrique, on élimine les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré et on sépare le fer et l'alumine par l'ammoniaque. Ces précipités étant inactifs, l'élément actif reste en totalité dans la dissolution. On l'en extrait par précipitation sous forme de carbonate, et par cristallisations successives dans l'acide chlorhydrique concentré. C'est ainsi que d'une tonne de résidus, M et Mme Curie ont retiré environ 0,12 grammes de *chlorure* de *radium* à peu près exempt de baryum [2]

La dissolution chlorhydrique du résidu de pechblende qui a déposé les sulfates est radioactive. Le bismuth et les autres métaux lourds qu'on en précipite par l'hydrogène sulfuré conservent cette propriété, grâce à la présence constatée en 1898 par Mme Curie et M. Bémont, d'un autre élément : le *polonium*. Le précipité sulfuré, redissous dans l'acide nitrique concentré, donne par l'eau un dépôt plus actif que la solution. En agissant sur le précipité par action successive de l'acide nitrique et de l'eau, on arrive à concentrer de plus en plus la solution de bismuth polonifère, dont l'élément radioactif se dépose en totalité sur une baguette de bismuth placée au sein de la solution, qu'ensuite il suffit de racler [3].

Les eaux mères qui ont déposé le polonium fournissent sous l'action de l'ammoniaque des oxydes radioactifs dont M. Debierne [4] a retiré l'*actinium* dilué.

(1) Mme Curie. *Comptes Rendus*, 1898, t. CXXVI, p. 1101.
(2) Mme Curie. *Comptes Rendus*, 1898, t CXXVI, p. 1101.
(3) Markwald. *Phys. Zeit.*, 4, p. 51, 1902
(4) Debierne. *Compt. Rend.*, oct. 1899 et avril 1900.

Tous ces corps émettent des radiations continues, en dehors de toute excitation extérieure apparente.

Ainsi le chlorure de radium brunit le platinocyanure de baryum, colore le verre et les sels alcalins, transforme l'oxygène en ozone, décompose l'eau. Parmi ces modifications, toutes ne sont pas très profondes, car pour faire reprendre au platinocyanure sa teinte initiale, il suffit d'une exposition à la lumière, et pour décolorer le verre, il suffit de le chauffer vers 500 degrés.

M. Giesel a constaté que les sels de radium décomposent l'eau en ses éléments. MM. Dewar et Deslandres ont annoncé qu'ils dégageaient de l'hélium dans le vide. MM. Ramsay et Soddy ont trouvé également ce gaz dans les solutions des sels de radium. D'autre part, M. Debierne a observé la formation de l'hélium par l'actinium, et M. Giesel a confirmé le fait [1].

La température des sels de radium est toujours plus élevée que celle des corps avoisinants, d'après Curie et Laborde, et ils dégagent continuellement de l'électricité. On pourrait croire que cet élément absorbe les radiations calorifiques, comme le mercure au sein d'un bloc de glace exposé au soleil, qu'ensuite il les transforme en électricité et en mouvements divers, transmissibles aux corps environnants ou réservés à ses modifications propres. On a préféré supposer qu'il émet spontanément de la chaleur et de l'électricité en se détruisant, quoique les variations de température restent sans influence sur cette destruction exothermique, ce qui est sans autre exemple en chimie.

Il est vrai que cette hypothèse s'accorde avec les théories électriques modernes que nous n'avons pas à discuter. Tentons seulement de définir les substances qu'on a appelées Uranium X, radiothorium, thorium X, etc.

En déterminant la formation d'un précipité insoluble au sein d'une solution d'azotate d'urane, Crookes et Becquerel [2] ont montré que celle-ci perd toute action sur les plaques photographiques, et que l'activité de la solution se retrouve dans le précipité, même quand ce dernier est du sulfate de baryte pur,

(1) *Confér.* DEBIERNE. *Bull. de la Soc. Chim.*, 5 juin 1908, p. XXIII.
(2) En 1900. *Proç. Roy. Soc. et Comptes Rendus.*

exempt d'uranium. On admet alors que ce précipité doit ses propriétés à l'*uranium X* qui était associé avec l'uranium.

Le radiothorium a été signalé par M. Blanc [1], par MM. Elster et Geitel [2] et par M. Hahn [3]. Une solution chlorhydrique de nitrate de thorium, après neutralisation par l'ammoniaque, abandonne des flocons insolubles dans un excès d'ammoniaque qui, sous le même poids, sont trois mille fois plus radioactifs que le thorium. C'est le principe actif contenu dans ce précipité qui a reçu le nom de *radiothorium*.

Rutherford et Soddy [4], après extraction du radiothorium, ont ajouté à la solution chlorhydrique de nitrate de thorium, assez d'ammoniaque pour précipiter toute la thorine. Cet oxyde séché retient des impuretés dont le pouvoir radioactif est imputé au *Thorium X*.

D'après Godlewski [5], Hahn et d'autres auteurs, l'Actinium se comporterait comme le thorium. Mais nous aurons l'occasion de revenir sur ce corps.

De tous ces éléments radioactifs solides, et d'autres encore dont l'existence a été annoncée [6], le radium a seul été caractérisé par des raies spectrales propres, que Demarçay a observées en 1898, et par un poids atomique que les déterminations de Mme Curie ont fixé à 226,5.

Aussi, pour beaucoup de savants, l'existence de la plupart des autres éléments radioactifs parait d'autant plus douteuse que, dès le début de leurs recherches, M. et Mme Curie avaient découvert que la radioactivité est transmissible à une matière inerte quelconque : papier, cuivre, verre, paraffine, ébonite. Dès 1899 (*Comptes rendus*, CXXIX), ils avaient observé que toute substance qui séjourne au voisinage d'un sel radifère, devient elle-même radioactive, par une véritable induction dont ils donnaient les lois. Bien plus, d'après M. Giesel, du bismuth précipité au sein d'un sel de radium s'active comme le polonium ; il conserve cette propriété, pendant plu-

(1) Blanc. *Phil. Magas.*, 9, p. 148, 1905.
(2) Elster et Geitel. *Chem. Centralb.*, 1905, I, 651.
(3) Hahn *Proc. Roy Soc.*, 1905, 76, p. 115.
(4) Rutherford et Soddy. *Phil. Mag.*, 1902, p. 370 et 569
(5) Godlewski. *Le Radium*, 3, 1906, p. 298.
(6) *Ber. Deut. Ch. Gesel.*, 1900, p. 3775 et 1901, p. 3126.

sieurs années, d'après Mme Curie. M. Debienne ayant activé du baryum au moyen de l'actinium avait en outre établi que l'activité résiste aux transformations chimiques, et qu'elle ne change rien au spectre du métal devenu radiant

Au début de l'année 1900, M. Rutherford annonçait de son côté, que les composés du thorium sont capables de produire l'induction radioactive [1] suivant des lois qui se confondent avec celles qu'avaient énoncées M. et Mme Curie Il remarquait en outre que les corps chargés d'électricité négative s'activent plus énergiquement que les autres

Pour interpréter ces deux variétés d'observations, M. Rutherford admit que les corps radioactifs dégagent une *émanation* assimilable à un gaz, et qui transporte la radioactivité. MM. Rutherford et Soddy vérifierent l'exactitude de cette hypothèse en démontrant que l'émanation se condense par refroidissement [2] vers —150°, ou à la température ordinaire sur le charbon de bois. Plus tard, MM Ramsay et Soddy prouvèrent que l'émanation du radium suit les lois de compression et de dilatation des gaz [3].

Perkins [4], en comparant sa diffusion à celle d'un gaz monoatomique, estima que la valeur du poids moléculaire de l'émanation du radium s'approche du poids atomique du radium 226,5, tandis que Curie et Danne avaient trouvé 40.

D'autre part Ramsay et Collie constatèrent en 1904 que l'émanation du radium possède un spectre caractéristique, fait bientôt confirmé par les expériences de MM. Rutherford et Royds (1908). Bien qu'on n'ait pas encore obtenu le spectre des émanations du thorium et de l'actinium, il semble, d'après ce qui précède, que les émanations soient des éléments gazeux se rapprochant par leurs propriétés chimiques des gaz rares de l'air. Elles restent, en effet, insensibles aux traitements chimiques les plus énergiques et à l'action des températures élevées.

L'émanation du radium constitue une source d'énergie qui, d'après M. Rutherford, correspond à 75 % de celle du radium,

(1) Rutherford *Phil. Mag.*, janv. fév. 1900.
(2) Rutherford et Soddy. *Phil Mag.* 1902, p. 569
(3) Ramsay et Soddy. *Proc Roy. Soc* , 1904, p. 346, et *Compt. Rend.*, 1904.
(4) *Amer. Jour. of. Sci.*, 1908, 225, p. 461.

et équivaut, d'après Ramsay et Cameron, à une énergie trois millions de fois supérieure à celle d'un égal volume de gaz tonnant. On attribue cette énergie considérable à la transformation de l'émanation en hélium qui a été constatée en 1904 par MM. Ramsay et Soddy. Ces savants, après avoir observé que les propriétés physiques de l'émanation ne diffèrent pas de celles des gaz, reconnurent que celle-ci perd sa luminosité au bout de cinq jours en se réduisant à rien. Si alors on chauffe le tube capillaire qui la renfermait, il se dégage un gaz dont le volume est environ le quadruple de celui de l'émanation, et qui présente le spectre complet de l'hélium [1], comme si le produit condensé avait émis ce gaz.

Telles sont les propriétés essentielles de l'émanation du radium.

Avant d'envisager l'emploi de cette énergie spéciale à la production de phénomènes nouveaux, revenons aux corps solides et aux hypothèses de MM. Rutherford et Soddy touchant la désagrégation atomique.

Nous avons vu que ces savants appellent Thorium X, le corps hypothétique qui, par contact, transporte la radioactivité du thorium sur une autre matière, et produit l'émanation du thorium, tandis qu'ensuite l'émanation engendre l'activité induite [2]. Il y a plus, l'émanation est devenue la source d'éléments nouveaux. Les spécialistes affirment que, transportée sur les corps qui ont été en contact avec l'émanation, l'activité induite dépose, à son tour, de nouvelles substances actives : le *Thorium* A et le *Thorium* B. Celles-ci diffèrent par un ordre de succession que Curie avait déjà constaté sur le radium. Aussi a-t-on tiré de ses expériences une généralisation des vues précédentes, en attribuant à l'émanation de ce métal la création successive de radiums A, B, C, etc.

Toutes ces subdivisions sont considérées comme caractéristiques d'autant d'éléments nouveaux, quoique des éléments certainement mieux définis, l'Actinium et le Radium par exemple, émettent parfois des émanations identiques [3], et quoique

(1) RAMSAY et SODDY. *Proc. Roy. Soc.* 1904, t. LXXIII, p. 346. *Comp. Rend.* 1904.

(2) DEBIERNE, *Bull. de la Soc. Chim.* 5 juin 1903, p. XV.

(3) D'après M. DEBIERNE, *Loc. cit.*, p. XXX.

ces substances aient une durée si éphémère que celle du Radium A ne dépasse pas cinq minutes [1]. Le plus souvent, ces corps se distinguent uniquement par la nature et par la durée de leur rayonnement physique.

Placés dans un bloc de plomb percé d'un trou, le radium et l'uranium émettent des rayons dont une partie est déviée par un électro-aimant. Ce sont des rayons anodiques α et des rayons cathodiques pénétrants β ; la partie non déviée constituant les rayons γ est assimilable aux rayons X. Au contraire, parmi les corps émanés, les uns émettent des rayons α comme le Thorium X et le Thorium B, les autres des rayons β comme le Thorium A, les autres n'en émettent aucun comme le radium D ; tandis que le Radium E, séparé du précédent par électrolyse, émet des rayons β.

La faiblesse de ces différenciations n'arrête pas les physiciens. Suivant une nouvelle hypothèse de MM. Rutherford et Soddy, la particule qui constitue le rayonnement α se confondrait avec l'atome d'hélium, si on admettait que la charge électrique élémentaire était le double de celle qui intervient généralement. Alors en partant du poids atomique 226,5 du Radium, on déduirait pour l'émanation de ce métal le poids atomique 222,5 [2], puisque celui de l'hélium H_e est 4 ; tandis que celui du Radium B serait 214,5, égal à celui du radium C, puisque B n'émet pas de rayons α, et puisque les rayons β sont supposés jusqu'ici immatériels. En allant plus loin, on trouverait que le dernier terme inconnu, le Radium G, aurait un poids atomique 206,5 voisin de celui du plomb. Ce serait, d'après MM. Rutherford et Boltwood, un motif de supposer que le résultat final de la transmutation du radium est le plomb.

D'autre part, la différence entre les poids atomiques de l'Uranium : 238,6 et du Radium étant exactement 12, c'est-à-dire 3 fois le poids atomique 4 de l'hélium, on a vu dans cette coïncidence le point de départ d'une nouvelle hypothèse : la génération des composés radioactifs par l'Uranium. Il faut alors convenir que la formule tant critiquée

(1) DEBIERNE, *Loc. cit.*, p. XXI

(2) DEBIERNE, *Conférence à la Soc. Chim.*, 5 juin 1908, p XXVI et XXVII.

$P_m = a + 4n$ par laquelle Dumas reliait les poids atomiques, était comme une vision prophétique.

Ces conclusions, toutefois, ne sont pas admises par tous les chimistes. Berthelot voyait dans le radium un héliure. L'émanation pourrait en être un autre, volatil et peu stable, comme le montre l'expérience précitée de MM. Ramsay et Soddy. On objectera que l'émanation est une vapeur monoatomique. C'est là une simple supposition qui n'est même pas basée sur des expériences physiques, et qui s'appuie seulement sur ce que ces vapeurs, exemptes d'affinité chimique comme l'argon ou l'hélium, *doivent être* mono-atomiques à l'instar de ces éléments.

Certains spécialistes objectent à leur tour que, d'une part, les déterminations directes des poids moléculaires des émanations gazeuses ne s'accordent pas avec les nombres ci-dessus ; et que, d'autre part, on ne rencontre pas le plomb dans tous les minerais de radium qui, nécessairement, devraient toujours contenir cet aboutissant des transmutations [1]. Cependant M. Boltwood avait cru trouver une forte probabilité en faveur de la génération du Radium par l'Uranium, dans le fait que les minerais d'Uranium renferment ces deux métaux dans un rapport constant. Les expériences directes entreprises par M. Soddy pour vérifier cette hypothèse, étant fort éloignées des nombres prévus par le calcul théorique [2], les partisans de cette transmutation ont alors supposé qu'elle nécessitait un terme intermédiaire, une émanation analogue à celle que, d'après M. Debierne, les composés de l'Actinium dégagent en très petite quantité et qu'il a identifiée à l'émanation du Radium [3].

(1) M. Debierne (*Compt Rend.*, juin 1910) en comparant la vitesse d'écoulement de l'émanation à celle d'un gaz monoatomique, sous pression réduite, a trouvé un poids moléculaire de 220, et sir W. Ramsay a annoncé par lettre à M Arm. Gautier qu il était arrivé à 222,5 par des déterminations de densité de vapeur (*Soc chim* , séance du 8 juillet).

Ces expériences concordent avec celles de Perkins, et augmentent alors la probabilité de l'hypothèse de M. Rutherford sur l'identité de l'hélium et des rayons α.

(2) Voir *Confér.* de M. Debierne, p. XXX : « Ils sont si petits qu'ils peuvent être dûs aux erreurs expérimentales, et jusqu'à présent la formation du radium par l'uranium n'a pu être constatée d'une manière directe. »

(3) Boltwood, *Nature*, 1906.

Cette émanation serait due à une nouvelle substance que M. Boltwood a entrevue à un état très dilué et qu'il a nommée *ionium* [1]. Telle est du moins l'opinion dominante à l'heure actuelle.

Revenons maintenant à la puissance formidable, incomparablement supérieure à celle des agents physiques ordinaires, qui, emmagasinée dans l'émanation, se manifeste par une transmutation de celle-ci en hélium, ou certainement par un dédoublement dont l'hélium est un des termes. MM Ramsay et Cameron ont tenté de l'utiliser pour prouver par expérience directe, que tout élément actif tend vers un produit caractérisé par l'atome stable des éléments usuels. Dans leurs retentissantes expériences, publiées en 1907 (*Chem. Soc.*), ces savants ont décrit la transformation du cuivre en sodium et en lithium sous l'influence de l'émanation.

En retirant l'émanation du résidu que laisse la détonation du mélange tonnant formé par l'action des agents radioactifs sur l'eau, Sir W. Ramsay avait invariablement constaté la présence d'un excès d'hydrogène. Dans l'espoir d'absorber ce gaz par le cuivre, il avait, avec M. Cameron, traité par l'émanation une dissolution de sulfate cuivrique. L'opération, exécutée dans une ampoule scellée à la lampe, au contact de quelques millimètres cubes d'émanation, décéla au bout d'un mois, non pas la présence du cuivre, mais celle du sodium et du lithium.

Mac Coy, Mlle Gleditsch et M. Hartley ayant préalablement vérifié que le lithium existe normalement dans le verre et dans les corps radioactifs, Mme Curie répéta, avec Mlle Gleditsch, les expériences de Ramsay et Cameron en se servant de vases en platine, et n'obtint pas de lithium M. Guye explique cette première divergence en admettant que le platine s'allie aux métaux alcalins. Quant aux gaz résultant de la dégradation de l'éma-

(1) M. Boltwood (*Amer. Jour. of. Sci.*, 1907) concluait aussi que le plomb est probablement le produit ultime de la famille radioactive de l'Uranium parce que le rapport des deux métaux dans leurs minerais lui paraît constant. Il constate cependant que pour les uraninites du Connecticut et de la Caroline, la valeur du rapport Pb/U est 0,05, tandis qu'elle s'élève à 0,177 pour celles du Texas ou celles de Norvège.

nation au contact de l'eau pure, M. Rutherford affirme qu'il ne présente que le spectre de l'hélium [1], contrairement à ce qui avait été annoncé.

En 1907 Sir W. Ramsay, en cherchant à produire de l'hélium au moyen du thorium, constata encore que le nitrate de ce métal engendrait de l'acide carbonique, comme si le carbone était un des éléments de la dégradation du thorium. Ici encore les deux éléments appartiennent à la même famille.

Pour confirmer et généraliser ce fait capital, MM. Ramsay et Usher soumirent à l'action de l'émanation du radium des solutions de nitrate de thorium, de nitrate de zirconium, d'acide fluosilicique et de chlorate de plomb, en ballons purgés d'air et bouchés. Après explosion du gaz tonnant dégagé dans ces expériences, il restait au bout d'un mois dans tous les ballons, un volume d'acide carbonique de l'ordre du dixième de centimètre cube, à peu près double du volume de l'émanation, sauf pour la solution de chlorate de plomb où la proportion du carbone était dix fois moindre. Il semblerait donc que tous ces éléments, silicium, thorium, plomb..., qui appartiennent au groupe du carbone, engendrent cet élément typique sous l'influence de l'émanation, mais que le plomb toutefois est relativement stable.

Dans une autre expérience, une solution de chlorate de bismuth traitée par l'émanation du radium, a fourni 0,15 centimètres cubes de gaz carbonique et pas d'azote, tandis qu'on s'attendait à trouver ce dernier gaz qui est de la famille du bismuth. En présence de ce résultat difficile à expliquer, Sir W. Ramsay exprime le souhait que de nouvelles expériences soient tentées.

Semblablement, Mme Curie et M. Debierne qui viennent de retirer du traitement de plusieurs tonnes de résidus de pechblende, un dixième de milligramme de chlorure de polonium, ont vérifié que ce corps décompose l'eau en ses éléments, en dégageant au bout de quatre mois un millimètre cube et demi d'hélium. Ils espèrent, après un an de contact, retrouver dans l'eau du plomb formé, comme l'hélium, aux dépens du polonium disparu [2].

(1) RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, 1908, t. XVI. C'est encore uniquement de l'hélium que Mme CURIE et M. DEBIERNE ont extrait de la décomposition de l'eau par le polonium.

(2) Mme CURIE et DEBIERNE, *Compt. rendus*, févr. 1910.

C'est ici le lieu d'examiner s'il est certain qu'un spectre nouveau correspond toujours à un élément nouveau.

La phosphorescence, qui nous a valu la découverte de la radioactivité, a nécessairement des points de contact avec celle-ci. Elle est déterminée par l'action de la lumière, par celle des rayons cathodiques, mieux encore, par la présence des corps radioactifs, comme le montre d'ailleurs le spinthariscope de Crookes. Par là même, il n'est pas douteux que l'étude de l'action réciproque des corps phosphorescents sur le rayonnement radifère, puisse jeter à son tour quelques clartés sur les parties encore obscures de ce sujet.

On sait déjà par les études de M. Lecoq de Boisbaudran et de M. Crookes que, quel que soit le mode physique d'excitation qui provoque la phosphorescence, les radiations lumineuses qui en résultent donnent des spectres qui ne se confondent pas avec le spectre lumineux. Les plus beaux de ces spectres sont ceux que fournissent les terres rares exposées dans le vide aux rayons cathodiques. Ils ont été découverts par Crookes.

Guidé sans doute par les idées qui dominent l'étude de la matière radiante, l'illustre savant avait conclu que les modifications de ces spectres sous des influences diverses, correspondent à la transformation des éléments primordiaux en méta-éléments résultant vraisemblablement de l'instabilité relative des atomes. Le changement du spectre de phosphorescence semblait, en un mot, corrélatif de transmutations atomiques analogues à celles que l'on admet sous les noms de radium A, radium B, radium C.

Les investigations de M. Lecoq de Boisbaudran ont tranché cette question. Pour lui, les sels, les oxydes ou les sulfures ne sont en réalité que des supports, des *dissolvants solides*, suivant l'expression qu'il a imaginée à propos de l'isomorphisme. Le phénomène lumineux est produit par une sorte d'excitation due à la présence d'un corps étranger en si petite quantité qu'il constitue une véritable impureté. C'est à cet excitateur que se rapporte le spectre de la phosphorescence émis sous l'influence de l'étincelle ou de toute autre cause [1].

(1) Lecoq de Boisbaudran. *Comptes rendus*. Notes diverves sur la fluorescence : 1886, t. CIII ; 1887, t. CIV, CV et t. CX. *Bulletin Soc. chim.* T. 47, p. 385 et 551.

Les modifications spectrales observées par M. Crookes ne sont pas dues à des transformations atomiques; elles résultent essentiellement de ce fait énoncé par M. Lecoq que la présence simultanée de deux éléments excitateurs dans un même solvant solide a pour effet de paralyser leur action au point de provoquer des phénomènes d'extinction mutuelle [1]. Il est bien évident que le fait de mélanger deux corps phosphorescents dans la proportion qui amène l'extinction de l'un et de l'autre spectre, n'entraîne aucunement la destruction des atomes phosphorescents. Telle est l'explication que M. Urbain a donnée des méta-éléments ; il l'a justifiée par des expériences très nettes sur la composition optima des mélanges phosphorescents. En opérant sur des substances dans lesquels la proportion de l'élément excitateur variait de 0 à 100 pour cent, il constata que le maximum d'éclat apparaît dans le voisinage du taux de 1 pour cent. Cette composition optima change légèrement avec la température de calcination de l'excitateur, mais elle est indépendante de l'excitation électrique qui détermine la fluorescence [2].

En résumé, le spectre de phosphorescence conserve sa physionomie générale quel que soit le solvant solide, ce qui prouve bien qu'il résulte des propriétés de l'atome excitateur comme M. Lecoq l'avait affirmé. D'autre part, l'influence d'un autre excitateur démontre en outre que les variations d'un spectre ne sont pas caractéristiques d'une altération chimique, et que la disparition même du spectre ne signifie pas que l'élément excitateur a été détruit. Pas plus que, dans l'étude des gaz inertes, on ne doit conclure d'un dégagement d'hélium à un phénomène de transmutation ; surtout depuis que Sir W. Ramsay a prouvé, en extrayant ce gaz des minéraux, qu'il existe des héliures naturels sur la chimie desquels nous ne savons rien, sauf que cette action qui serait si violente si elle répondait à une rupture d'atomes, ne se traduit même pas par une action sensible à l'électromètre (Expér. inédite de l'Auteur).

(1) Lecoq de Boisbaudran (*loc. cit.*).

(2) Urbain. *Communication au Congrès de Chim. Ind.* Londres, 1909. et Urbain et Séal· *Compt. Rend.* T. 144 p. 30 et 1363·

Les effets physiologiques intenses des composés du radium ont été observés par H. Becquerel. En avril 1901, à la suite du transport de Paris à Londres, d'un échantillon de chlorure de baryum radifère huit cent mille fois plus actif que l'Uranium, Becquerel s'aperçut que le rayonnement à travers le verre, la boîte et les vêtements avait provoqué une véritable brûlure, lente à guérir.

D'autres effets, constatés par Curie et par les Docteurs Bouchard et Balthazard, se traduisent par la congestion des poumons ou l'arrêt de l'appareil respiratoire, par une diminution du nombre des globules blancs et par la radioactivité du cadavre. D'autres expériences tentées par Curie, Javal et le docteur London ont montré que les aveugles dont la rétine est intacte, sont sensibles aux rayons de Becquerel.

Enfin, à la suite des recherches de Curie et Laborde sur l'existence du radium dans les eaux minérales, M. Strutt, en Angleterre, a signalé la présence de l'émanation dans les eaux de Bath, et M. Moureu a décélé dans les gaz de certains griffons la présence d'hélium, de néon et d'argon, en quantités parfois si considérables qu'à la suite de ses recherches, l'extraction industrielle de l'hélium [1] a été pratiquée sur les eaux minérales de Bourbon Lancy.

(1) Moureu, *Compt. rend* , t. CXXI, p. 819. – *Bull. de la Soc. chim.* 1903: t. XXIX, p. 204.

CHAPITRE VII

MÉCANIQUE CHIMIQUE

Origine — La vitesse des réactions et les expériences de Berthelot et Péan de Saint Gilles : L'onde explosive — La dissociation : expériences de Sainte-Claire Deville. — Rattachement des phénomènes chimiques à la mécanique rationnelle — Loi des phases — Importance des corps définis. — Equilibres des systèmes hetérogènes et leurs exceptions. — Equilibre des systèmes homogènes : expériences de M. Lemoine et formule de M. van't Hoff. — Déplacement de l'équilibre. — Applications et objections de Berthelot. – Températures de réactions. — Condition d'irreversibilité

La Mécanique chimique procède de la statique de Berthollet où se trouve pour la première fois l'idée d'action de masse. Restait à lui donner une forme mathématique pour introduire cette idée essentielle dans les calculs.

Au début de cet *essai*, j'ai signalé la différence inévitable des conceptions et des jugements scientifiques chez un savant formé à telle école ou à telle autre. La Mécanique chimique présente un exemple frappant de cette mentalité spéciale. Dans une œuvre de vulgarisation où l'on chercherait en vain le nom de Deville, M. Ostwald qui a tant fait pour propager la connaissance de la physicochimie, attribue les fondements de cette science à Wilhelmy, qu'il compare à Kopernik, à Kepler et à Newton [1] parce que : « Biot ayant indiqué que l'on peut suivre la transformation du sucre de canne en ses pro-

(1) OSTWALDT, *L'évolution d'une Science*. Trad. Dufour, p. 254.

duits d'hydrolyse (sucre interverti) sans toucher aux corps mis en jeu, tout simplement en observant le pouvoir rotatoire d'une solution additionnée d'acide, et ayant signalé l'intérêt que pouvait offrir l'étude approfondie de ce phénomène », Wilhelmy entreprit les expériences; puis pour mettre le problème en équation « *créa le concept convenable* : celui de la vitesse de la réaction, fondement de la cinétique chimique ».

Il est difficile de comprendre comment Wilhelmy eût suivi et exprimé la tranformation du sucre signalée par Biot, s'il eût omis le temps nécessaire à la modification des solutions. En appelant M le taux en sucre de la dissolution, au temps t, on arrivait naturellement à écrire que $\frac{dM}{dt}$ est proportionnel à M si l'on voulait exprimer l'action de masse le plus simplement possible. Il s'est trouvé que cette proportionnalité concordait avec l'expérience, ou inversement.

Je ne veux pas dire que cette solution n'ait aucun mérite ; en tout cas elle resta sans portée, au point que les rappels et les publications de Lœwenthal et Lenssen n'attirèrent l'attention de personne, même en Allemagne. C'est qu'il ne suffit pas qu'une idée soit juste ou qu'une expérience soit irréprochable pour qu'elle soit géniale, il faut surtout qu'elle soit féconde. Tel est précisément le caractère du mémoire de Berthelot et Péan de Saint-Gilles dont les conséquences, loin de se limiter aux phénomènes d'éthérification [1], s'étendirent aux équilibres chimiques, et conduisirent bientôt aux formules de MM. Guldberg et Waage et à celles de M. Lemoine. L'impulsion donnée par ce Mémoire, dépassant les bornes de la Chimie pure, rejaillit sur la fabrication des poudres de guerre qu'elle contribua à renouveler, en guidant M. Vieille dans ses recherches. Elle aboutit finalement à la découverte de l'*onde explosive,* suite des déductions mécaniques du savant ingénieur, et des belles vérifications expérimentales qu'il y ajouta en collaboration avec Berthelot [2].

Ce mouvement vibratoire est le mode de propagation qui intervient quand les phénomènes d'inertie des masses gazeuses

(1) Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Compt. rend.*, 1863, t. LVI, p. 393 et p. 646.

(2) Berthelot et Vieille, *Compt. rend.* 1882, t. XCIV, p. 101 et 822 ; t. XCV, p. 199. Voir aussi t. CXII.

prennent un rôle prépondérant. Dans ce cas, et si l'explosif se décompose sous son propre volume, la combustion brusque d'une première tranche transmet à la suivante les conditions de son fonctionnement, et ainsi de suite de proche en proche. Il en résulte un régime de propagation ondulatoire caractérisé par des vitesses considérables qui atteignent 8.000 mètres dans le cas de la nitromannite. C'est à lui qu'on attribue les explosions à distance et les effets de certaines explosions prématurées.

Les mélanges gazeux se prêtent particulièrement bien à l'étude de ce fonctionnement limite, parce que les pressions produites sont comparables à la résistance des appareils, et c'est sur eux qu'ont porté les mesures de Berthelot et Vieille.

Revenons sur l'influence du temps en chimie.

Quand une réaction n'est pas réversible, il existe réellement une vitesse dont l'expression mathématique est un problème élémentaire, nous venons de le dire ; mais lorsqu'il s'agit d'un équilibre, la *vitesse de la réaction* n'est plus définie puisqu'il y a *superposition de réactions*.

C'est encore dans le Mémoire sur l'éthérification de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, que l'on a puisé le *concept* d'un équilibre résultant des vitesses de deux actions inverses qui, en se balançant, aboutissent à une limite (1862-63). C'est l'idée que M. Lemoine d'une part, et Guldberg et Waage d'autre part, ont utilisée dans leur théorie des équilibres chimiques [1].

Dans leur Mémoire de 1864 [2], où ils groupent les phénomènes de l'éthérification de Berthelot, et ceux que nous désignons sous le nom de loi de Dulong (décomposition des sels insolubles par les sels solubles), Guldberg et Waage aboutissent à une formule où la vitesse $\frac{dx}{dt}$ est donnée en fonction des masses réagissantes par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = K\,(p-x)^a\,(q-x)^b$$

Dans leur second mémoire de 1867, cette formule n'apparaît

(1) Vernon Harcourt également, mais la décomposition de l'ac. oxalique par le permanganate qu'il étudie n'est pas réversible (*Philos. trans.* 1866).

(2) *Les Mondes*, 1864, p. 627.

plus, et lorsque les mêmes savants veulent interpréter en 1879 les phénomènes de dissociation [1], en particulier celui du gaz iodhydrique, ils indiquent deux formules : l'une où la décomposition de l'acide iodhydrique n'est pas proportionnelle à son poids P, mais à ce poids augmenté d'une constante ; l'autre dans laquelle la combinaison directe (H + I) reste au contraire proportionnelle au poids P de l'acide iodhydrique. Il y avait là une contradiction qui n'est plus admise.

Elle n'existait pas dans la théorie générale formulée par M Lemoine en 1871, qui s'applique aussi nettement aux phénomènes de dissociation qu'aux autres genres d'équilibre ; et qui, par exemple, s'est adaptée sans modification à la dissociation de l'acide iodhydrique [2]. Cet historique montre à la fois la difficulté de la question, et la différence des méthodes employées par Guldberg et Waage et par M. Lemoine.

L'année même où Berthelot et Péan de Saint-Gilles publiaient leurs expériences, Sainte-Claire Deville allait plus loin. Sous le nom de *dissociation*, il retrouvait les réactions limitées, et rattachait les phénomènes chimiques à la physique.

Déjà Regnault avait décomposé l'eau au rouge par l'argent, Le Blanc par la litharge, Grove par le platine, mais ces faits restaient inexpliqués, quand Deville, familiarisé avec l'expérience de Grove par ses études sur la métallurgie du platine, imagina que l'eau est susceptible de se décomposer à la température où elle se forme, et démontra l'exactitude de sa conception par l'expérience fondamentale du tube chaud et froid qu'il appliqua immédiatement à la décomposition des autres corps stables : HCl, CO^2, etc.

Rapprochant ensuite ces décompositions des phénomènes d'évaporation qui, les uns et les autres, s'accentuent avec la température, Deville et ses élèves Debray, Troost, Hautefeuille, Isambert, réalisèrent la longue série d'expériences, dont Moutier [3], puis Peslin, résumèrent le caractère réversible en leur

(1) *Journ. f. Prakt. Chem.*, p. 69.

(2) G. Lemoinf, *Compt. rend.* 1871-2, p. 990. *Ann. de Chim. et de phys.* 1872, t. XXIV, p. 289, et année 1882, t. XXVI, p. 289.

(3) Moutier *Compt. Rend.*, 1871, t. LXXII, p. 759. - Peslin *Ann. de Ch. et de phys.*, t. XXIV, p. 208.

appliquant la formule qui, depuis Clapeyron, régit l'émission des vapeurs saturées :

$$L = AT\,(u' - u)\,\frac{dp}{dT},$$

et qui est l'expression complète des deux principes de la thermodynamique : celui de Mayer et celui de Carnot.

L représente la chaleur de formation, u' le volume gazeux, u le volume condensé, p la tension de dissociation à la température T, la constante A ayant été identifiée par Clausius avec l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur. Ainsi, pour la première fois, les phénomènes chimiques étaient rattachés expérimentalement et mathématiquement à la thermodynamique dès 1871, c'est-à-dire avant les premières tentatives faites dans le même but par Horstmann [1].

La simplicité et la rigueur de cette assimilation fit qu'en France, on s'attacha à ramener tous les cas de dissociation à celui des réactions hétérogènes dans lesquelles la pression gazeuse est indépendante de la masse solide ou liquide en décomposition. Cependant M. G. Lemoine [2] n'avait pas tardé à prouver par ses expériences sur le gaz iodhydrique que, dans les dissociations homogènes, la pression des composants est à peu près proportionnelle à la masse du corps dissocié, et Debray lui-même avait constaté que la dissociation de l'oxyde de cuivre n'a pas une tension d'oxygène constante à une température fixe. Le mérite de Horstmann est d'avoir abordé le cas général que les travaux de Gibbs, puis ceux de M. van't Hoff et de M. Le Chatelier ne tardèrent pas à élucider complètement.

Avant d'exposer les équations d'équilibre, commençons par donner le sens de la loi des phases due à Gibbs :

En dehors de toute considération électrique, magnétique ou capillaire, l'état d'un corps est défini par son volume spécifique V, sa température T et sa pression P. Si au lieu d'un corps unique, on avait dans la même enceinte deux matières différentes, il faudrait connaître les deux volumes spécifiques v et v', la température et la pression, pour définir ce nouveau

(1) LADENBURG, p. 293, et *Ann. Chim.*, 170. p. 192, 1873.

(2) LEMOINE *Ann. Chim. et Phys.*, 1872, t. XXVII, p. 303. *Comp. Rend* 23 oct. 1871.

système. Si le corps était constitué par n matières différentes sans action les unes sur les autres, il faudrait connaître les volumes v, v', v'... v^n, outre la température et la pression, soit $n + 2$ conditions ou *variances*, pour définir le système.

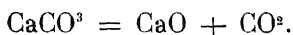
Mais si ces corps, au lieu d'être indépendants, sont assujettis à α conditions chimiques (équations), le nombre des variances diminue d'autant. Si en outre, ces corps se maintiennent mutuellement en équilibre, l'expérience prouve que celui-ci est indépendant du nombre φ des phases constituées par des parties homogènes que l'on peut faire varier sans changer l'équilibre. Chaque phase répondant à une condition déterminée, c'est-à-dire à une liaison spéciale, diminue d'une unité le degré de liberté du système. Alors le nombre N des variables restant à connaître pour fixer rigoureusement l'équilibre du système, est :

$$N = n + 2 - \alpha - \varphi.$$

Cette définition des variances N constitue la loi des phases [1].

Ainsi exposée, on voit qu'elle n'indique pas la possibilité d'une réaction chimique, mais seulement le moyen de connaître le nombre des conditions nécessaires à l'équilibre de corps en présence.

Par exemple, considérons la dissociation du carbonate de chaux. Elle comporte trois corps qui, ici, correspondent à trois phases : la chaux, le gaz carbonique et le calcaire. Ces corps sont liés par l'équation ·

$$CaCO^3 = CaO + CO^2.$$

L'équilibre est donc monovariant ; mais rien n'autorise à l'affirmer *a priori* De fait, Raoult a trouvé qu'il n'y a plus de tension fixe au dessus de 1500° ; et c'est à tort que l'on a contesté son affirmation, car l'expérience montre que, vers 1500°, l'acide carbonique se dissocie en oxyde de carbone et oxygène ; or la présence de ces deux corps nouveaux assujettis à la seule condition $CO + O = CO^2$ augmente la variance

(1) Le nombre des corps n s'entend des espèces chimiques. On pourrait, il est vrai, croire que le système (glace + eau) correspond à deux corps, mais ces deux corps sont liés par la condition H^2O liq. $= H^2O$ sol. + 1400 calor., ce qui revient à ne tenir compte que de l'un d'eux.

d'une unité, si l'équilibre entre CaO et CO^2 se maintient encore à 1500°.

La loi des phases est si peu suggestive que son application à la question si controversée de l'équilibre entre les divers états du phosphore, loin de faire soupçonner le nouvel état pyromorphique que M. Jolibois vient de mettre en évidence [1], en eût plutôt masqué l'existence [2]. A l'inverse de la notion de valence si féconde, elle demeure un simple procédé de classification des équilibres, à condition que l'on connaisse le nombre des espèces chimiques qui sont en présence. Rien n'est donc plus important que la définition de celles-ci, et rien n'est plus délicat comme l'a prouvé Guthrie, en découvrant l'*eutexie.*

Les exemples bien caractérisés de dissociations hétérogènes monovariantes étaient rares. M. Schloesing ne les retrouvait pas dans l'étude des bicarbonates dissous, et la décomposition sèche des carbonates métalliques ne ressemblait pas à celle du carbonate de chaux. Moutier affirmait dans son *Traité de thermodynamique* que l'allure des carbonates métalliques provenait de ce qu'on n'arrivait pas à réaliser les conditions représentées graphiquement par la courbe des tensions de dissociation ; autrement dit, il signalait l'existence d'une difficulté analogue à celle que présente l'union de l'oxygène à l'argent à chaud, et que M. Le Chatelier a résolue en faisant intervenir la pression. D'après les recherches de M. A. Colson, sur les carbonates de plomb et d'argent, les exceptions présentées par ces sels tiennent à ce que certains facteurs de l'équilibre s'altèrent à la température de l'expérience, mais l'action devient reversible quand on défait cette altération. Ainsi l'oxyde de plomb jaunit vers 300°, et l'oxyde d'argent facilement décomposable à l'air vers 100 degrés d'après Rose, Carey Lea et autres auteurs, résiste absolument à 210 degrés en présence des produits de la dissociation de son carbonate[3], malgré la raréfaction de l'oxygène. Ces oxydes altérés ne réabsorbent plus le gaz carbonique, mais il suffit d'une trace d'eau pour obtenir ce résultat. La pression de la vapeur

(1) Jolibois. *Compt. Rend.*, juin 1909 et juill. 1910.

(2) Cohen et Olič. *Zeitsch. f. phys. chem.*. 1910, LXXI, p. 1.

(3) A. Colson. *Compt. Rend.*, 1901, t. CXXXII et 1905.

ferait de cette réaction un système bivariant, si M. Colson n'avait en soin de la rendre constante au moyen d'une paroi refroidie à 0°, conformément au principe de Watt. Cet artifice, étendu par lui à la plupart des émissions gazeuzes, a ramené leur théorie sous la dépendance directe de l'équation de Clapeyron, et prouvé l'impossibilité de renverser le sens de certaines attaques (Zinc et Acide sulfurique; décomposition de l'azotate d'ammoniaque en protoxyde d'azote, etc., etc.).

La préparation des bases et des acides volatils est également régie par cette équation ; car d'après l'expérience directe, le système ($SO^4Pb + nHCl$) est absolument comparable à la condensation d'une vapeur saturée, et la loi des phases démontre qu'effectivement ce système est monovariant, confirmant ainsi l'application de l'équation de Clapeyron à ces équilibres inattendus. Cette règle donne en outre une extension considérable à la formule mathématique quand on y joint l'artifice expérimental, ci-dessus précisé (utilisation d'une paroi froide) pour régler la variance[1].

Arrivons au cas des dissociations homogènes. Pour faire la théorie de ces actions, dont M. Lemoine avait trouvé les lois expérimentales dès 1872, M. van't Hoff réalise un cycle de Carnot basé sur la propriété des parois semiperméables, dont les expériences de Pfeffer avaient montré et mesuré les effets. Ce cycle conduit à l'équation :

$$\Sigma \log p^m = 500 \int \frac{Q\, dT}{T^2}$$

dans laquelle p représente la pression partielle sous laquelle m molécules du facteur correspondant de l'équilibre entrent en réaction, T la température de l'équilibre, Q la chaleur dégagée par la réaction. L'intégration de $\int \frac{Q\, dT}{T^2}$ n'est pas possible parce qu'on ne connaît pas la relation qui lie Q et T ; mais si l'on opère à température constante, l'équation générale se réduit à $\Sigma \log p^m = K$, et sous cette forme elle vérifie les expériences de M. Lemoine sur l'acide iodhydrique.

Remarquons, sans insister, que le raisonnement de M. van't

(1) A. Colson. *Compt. rend.* 1897, t. CXXIV et t. CXXVI. *Journal de l'Ec. Polytech.* — *Rev. de Chim. pure* et *Rev. de Chim. pure et appliq.* 1904.

Hoff n'est rigoureux qu'en apparence, car il repose sur l'hypothèse que d'un côté d'une paroi semiperméable, les corps sont dissociés, et qu'ils ne le sont pas de l'autre. L'eau, par exemple, dans le corps de pompe où la paroi semiperméable a laissé passer uniquement sa vapeur, est supposée intacte, bien que sa température soit la même que celle de la vapeur dissociée dans le mélange ($H^2O = H^2 + O$) qui se trouve de l'autre côté de la paroi semiperméable.

L'équation générale $\Sigma \log p^m = K$, a été complétée par la loi du déplacement de l'équilibre énoncée par M. van't Hoff[1] dans le cas des variations de température. M. Le Chatelier l'a étendue aux phénomènes minéralogiques et cristallographiques et aux cas des variations de pression, formulant comme il suit sa loi d'*opposition de la réaction à l'action* qu'il considère comme purement expérimentale :

« Dans tout système en équilibre chimique, la variation d'un des facteurs de l'équilibre provoque une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré. »

M. Le Chatelier[2] est arrivé à cette loi en contestant les conclusions de M. Ditte sur la décomposition des sels métalliques par l'eau, et en démontrant que ces faits se rapprochent de la dissociation des solutions de bicarbonate calcique où, d'après M. Schloesing, la quantité de gaz carbonique varie avec la quantité de chaux[3].

Ajoutons que ces lois ont été découvertes d'une façon tout à fait indépendante, et qu'elles étaient couramment appliquées quand M. Mouret les a retrouvées en puissance dans les œuvres de Gibbs qu'il venait de traduire. Elles règlent les points essentiels des équilibres homogènes.

L'idée de rapprocher l'état dissous de l'état gazeux, est due à Arago. M. Rosentiehl l'a développée en 1870, concluant le premier que « la force osmotique est l'analogue de la force élastique des vapeurs »[1]. En appliquant la théorie cinétique

(1) VAN'T HOFF. *Dynam. chim.*, p. 161.

(2) LE CHATELIER. — *Compt rend.* nov. 1884. *Annales des Mines*, 1888. — *Les équil. chim.*, p. 49.

(3) SCHLOESING. — *Compt. rend.* 1864, p. 1552 et 1875, p. 40.

(4) ROSENTIEHL. *Compt. Rend. de l'Acad. des sc.* T. 70, p. 617.

à ces idées, M. van't Hoff étendit à la particule dissoute les équations établies en thermodynamique pour la molécule gazeuze. En particulier l'équation $\Sigma \log p^m = K$ s'applique aux équilibres en dissolution, pourvu que p désigne la pression osmotique.

Quelques-uns des résultats qui se dégagent de ces équations avaient été énoncés par J. Moutier qui déjà affirmait, en 1877, que si l'acétylène, l'ozone et les autres composés exothermiques se font à haute température et se détruisent par refroidissement, c'est précisément parce qu'ils se forment avec absorption de chaleur[1].

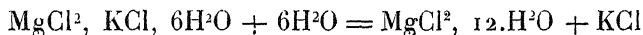
Les faits, il est vrai, sont difficiles à contrôler, et Berthelot objectait avec force, qu'à la température de l'arc électrique c'est vraisemblablement le charbon vaporisé et non solide qui entre en combinaison, de sorte que les données thermiques peuvent être renversées. Une analyse rigoureuse du phénomène viendrait plutôt appuyer cette explication. De même, pour l'ozone, on conçoit que l'arc électrique ayant dédoublé la molécule O^2, les atomes O se groupent ensuite avec dégagement de chaleur sous la forme O^3.

Aux cas précédents, M. Duhem ajoute celui de l'oxyde d'argent parce que, d'après Favre, l'oxydation du métal se fait avec absorption de chaleur, et qu'elle se produit à de très hautes températures d'après une expérience de Vauquelin [2], contrôlée par Debray. Or en opposition avec Favre, Berthelot fixe à 7000 calories la chaleur dégagée par la formation de l'oxyde d'argent, et il a incontestablement raison contre Favre, car M. Le Chatelier a établi que vers 300 degrés l'argent s'oxyde sous pression, donnant lieu à un phénomène réversible, parallèle à la dissociation du carbonate de chaux, et par conséquent, soumis à l'équation de Clapeyron. Or cette équation $L = \frac{T}{425}\left(u' - u\right)\frac{dp}{dT}$ contient toutes les données de l'équilibre et de son déplacement. Comme $(u' - u)$ y est positif, et $\frac{dp}{dT}$ aussi d'après les observations de M. Le Chatelier, la chaleur de formation L est nécessairement positive.

(1) J. Moutier *Soc Philomatique,* 1877.
(2) Duhem. *Mec. chim.* 1897, t. I, p. 185.

On se trouve donc en présence d'un cas très intéressant, dont le désaccord apparent avec toute théorie revèle le danger des extrapolations. Ce sont de tels exemples qu'au lieu de passer sous silence, il conviendrait de mettre en lumière pour dégager la vérité.

La belle expérience suivante de M. van't Hoff a prouvé l'existence, dans les réactions réversibles, d'une température de transformation telle qu'au-dessus ou au-dessous, une transformation chimique est totale dans un sens ou dans un autre, comme un corps en fusion est totalement liquide ou totalement solide de part et d'autre du point de fusion. Par addition d'eau, la carnallite abandonne du chlorure de potassium insoluble. Le mélange se solidifie à — 21 degrés sans descendre au-dessous de ce point. Par réchauffement, une grande partie de la masse rentre en fusion. C'est qu'en effet, par refroidissement, la carnallite se scinde suivant l'équation :

$$MgCl^2, KCl, 6H^2O + 6H^2O = MgCl^2, 12.H^2O + KCl$$

et donne la réaction inverse par réchauffement à — 21 degrés. Il y a donc équilibre entre ces deux états, comme à 0 degré entre l'eau et la glace. Au-dessous de — 21°, la carnallite est détruite. Celle-ci subsistant jusqu'à 168°, les limites de son existence sont comprises entre les deux températures — 21° et 168°, sous la pression atmosphérique.

Néanmoins, il y a en chimie des températures de transformation correspondant à des phénomènes irréversibles et qui sont très nettes. Les températures d'explosion, depuis longtemps déterminées, rentrent dans cette catégorie. Parmi d'autres exemples intéressants, citons les températures de combinaison des bases et des acides, déterminées par Pictet[1], qui précisent les expériences faites par Donny et Mareska en 1845. Ajoutons l'électrolyse du sel ammoniac dissous dans l'amine NH^3 liquéfiée, et qui, électrolysé par Moissan à — 60°, dégage son chlore sans réagir sur la base, etc...

La température de réaction des systèmes gazeux est moins nette, d'après MM. Arm. Gautier et Hélier[2] ; elle dépend

(1) Pictet. *Compt. Rend.* 1892, CXV, 814.
(2) A. Gautier et Hélier, *Compt. Rend.*, 1896, CXXII, 566.

de la pression comme l'a indiqué M. Le Chatelier en étudiant le point d'inflammation des mélanges grisouteux [1].

Ce sont ces réactions, ou mieux ces systèmes à point de transformation brusque, qui fournissent les phénomènes irréversibles et les faux équilibres dont nous allons parler.

On a cru pendant longtemps que ces réactions vives étaient sous la dépendance unique de la chaleur de combinaison, attendu que ces actions se manifestent par un grand dégagement de chaleur, doublé de manifestations lumineuses quand l'action est intense. Cette observation journalière est moins en rapport avec la quantité des calories qu'avec leur qualité, c'est-à-dire que la température semble mieux appropriée que la quantité de chaleur à la définition de l'énergie des réactions. Ainsi je ne crois pas que les réductions aluminothermiques de M. Goldschmidt s'expliquent par ce que la combustion de l'aluminium dégage plus de chaleur que celle du chrome, mais plutôt parce que la température produite dans le premier cas étant la plus forte, la stabilité de l'alumine dépasse celle de l'oxyde chromique. Bien que les deux effets soient ici concordants, il est bien évident que si l'alumine se dissociait à une température plus basse que l'oxyde de chrome, celui-ci ne serait pas décomposé Dans le même ordre d'idées, le sulfure d'argent se fait plus facilement que l'oxyde, quoique formé avec un plus faible dégagement de chaleur, parce qu'il résiste mieux à la chaleur, ou que l'union de l'argent au soufre produit une température plus élevée que l'union directe de l'argent à l'oxygène [2].

Quand on néglige cette condition, et que l'on ne considère que le dégagement de chaleur, on est conduit à appliquer aux réactions irréversibles l'inégalité de Clausius. En appelant *entropie* la fonction S dont l'expression $\frac{dQ}{T}$ est la différentielle quand l'action relève d'un cycle réversible, la condition :

$$\frac{Q}{T} < S_A - S_B \qquad \text{ou} \qquad \frac{Q}{T} = S_A - S_B + \tau$$

(1) LE CHATELIER, *Ann. des Mines*, 1891.

(2) A. COLSON, *Journal de l'Ec. Polyt.* 1909.

exprime l'application des deux principes de la thermodynamique quand l'action est irréversible.

Dans cette conception, le terme Q est composé de deux parties généralement inséparables : l'une $T(S_A - S_B)$ peut se compenser par un travail mécanique, c'est la valeur qu'on obtiendrait si l'on savait réaliser la réaction suivant un cycle réversible ; l'autre $T \times \tau$ est un terme complémentaire qui doit être positif pour que l'action soit possible, en vertu même de la condition de Clausius et qu'on nomme chaleur non compensée.

Comme corollaire, la réaction se fera dans le sens qui dégagera le plus de chaleur non compensée. Telle est la forme donnée par M. Duhem aux conditions des réactions irréversibles.

Quoiqu'elle ne soit pas démontrée, l'assimilation absolue des phénomènes chimiques aux actions physiques rendrait les plus grands services si on pouvait facilement calculer l'entropie, et dégager τ de la quantité globale $\frac{Q}{T}$. Helmholtz, en étudiant les piles réversibles, vérifia ses prévisions intuitives touchant l'identité de τ avec la chaleur voltaïque susceptible d'être transformée en travail mécanique. Il généralisa cette idée qui se répandit de plus en plus, surtout dès qu'on sut que Gibbs était arrivé à la même conclusion Ainsi l'idée que les systèmes chimiques les plus stables sont ceux qui ont le moins d'énergie disponible, loi rigoureuse ne souffrant aucune exception [1], devint un des fondements de l'*énergétique*. Elle sera discutée plus loin, p. 102 et 103.

(1) CHESNEAU, *Lois générales de la Chimie*, Béranger, 1899, p. 87.

CHAPITRE VIII

LA THERMOCHIMIE

Les appareils. — Rôle des chaleurs spécifiques. — Les réactions vives et les réactions apparentes. — Opposition au principe d'Helmoltz. — Déplacement gazeux et les réactions en solution. — Transformation du phosphore. — Le choix des exemples.

Dans tous ces exemples, comme dans les équilibres, la chaleur dégagée par la réaction intervient sans cesse. Quand même la thermochimie n'aurait d'autre utilité que de fournir cette quantité, son importance serait considérable.

L'émission de la chaleur par la plupart des actions chimiques a de tout temps frappé les savants, au point que Stahl et Becker l'avaient matérialisée dans la théorie du phlogistique. Les tentatives de Lavoisier et Laplace prouvent que l'importance des actions calorifiques en Chimie n'avait pas cessé de préoccuper les penseurs. Mais il faut arriver à Dulong pour connaître des résultats intéressant directement la Chimie. Je ne parle pas de la fameuse loi Dulong et Petit qui, malgré ses défauts, a rendu tant de services, et que Moutier et M. Richarz [1] ont précisée ; j'entends surtout signaler les recherches de l'illustre savant qui sont la véritable introduction à la Thermochimie. Dès 1813 Dulong écrivait à propos du chlorure d'azote dont l'explosion lui avait enlevé un doigt : « Il me semble que ce corps contient une certaine quantité de calorique combiné qui, lorsque ses éléments se séparent, élève leur température

(1) Richarz *Zeitsch. f. anorg. Chem.* 1908, t. LVIII.

et leur donne une très grande force élastique. » C'est sans doute cette idée qui l'a poussé à déterminer la chaleur de combustion, les chaleurs animales, et celles que dégage la combustion des métaux et de certains corps organiques[1].

Dans toute détermination thermochimique, on applique la règle de l'*Etat initial* et de l'*Etat final*, dont vers 1840 Hess s'est attaché à démontrer expérimentalement l'exactitude, et dont se sont servis tous les physiciens : Favre et Silbermann, Thomsen, Berthelot, Louguinine, etc. — Cette loi est la traduction chimique du principe de l'équivalence mécanique, comme l'a établi Sarrau[2] dans son *Introduction à la théorie des explosifs*. La chaleur dégagée dans une réaction n'étant que l'expression d'un des deux principes nécessaires à la solution des questions de thermodynamique, est alors insuffisante à la prévision des réactions ; c'est pourquoi il a fallu recourir à l'inégalité de Clausius, nous l'avons vu.

Dans le domaine des méthodes de détermination, le calorimètre à mercure de Favre et Silbermann, et les appareils de Louguinine qui furent longtemps appliqués avec fruit, ont fait place à la *bombe calorimétrique*[3], où les combustions se font par l'oxygène comprimé. Ce moyen, imaginé par Berthelot et Vieille, englobe toutes les réactions par voie sèche, et il est à la fois le plus simple, le plus général, le plus exact et le plus rapide de tous ceux qui donnent la chaleur de combustion. A ce titre aucun procédé pratique ne lui est comparable. Aussi la bombe calorimétrique est-elle déjà couramment employée dans l'industrie sous la forme économique que M. Mahler lui a donnée[4].

S'il y a certainement, comme Deville l'a attesté, des rapprochements entre la Physique et la Chimie, il est cependant peu probable que toutes les lois de la Chimie puissent se tirer des transformations physiques par un simple changement du signe de la chaleur dégagée, changement provenant de ce qu'en Chimie le système produit de la chaleur, tandis qu'on fournit

(1) Dulong. *Comp. rend.* 1838, p. 871-877.

(2) Sarreau. Gauthier-Villars. Edit. 1893, p. 90. Voir aussi *Memorial des Poudres et Salpêtres*.

(3) Berthelot. V. la description de l'appareil, V. *Comp. rend.* 1880-82, p. 188.

(4) *Annales des Mines*.

des calories aux corps qui se transforment physiquement. Manifestement alors, le *potentiel thermodynamique* auquel Gibbs et Duhem rattachent les phénomènes chimiques se confond avec les fonctions de Massieu changées de signe.

Pourtant les lois qui font de la Chimie une science spéciale, comme la loi des proportions définies et celle des proportions multiples, ne sont pas exprimées par ces expressions mathématiques, et la condition de température est noyée dans les quantités de chaleur. Forcément ces points faibles de la théorie mécanique devaient apparaître, et les expériences remarquables entreprises par M. Nernst et ses élèves sont motivées par la nécessité d'un principe complémentaire. La suite de ces belles recherches a été exposée récemment dans une *Conférence* faite à la Société de Physique [1] par M. Nernst en personne.

La prépondérance que ce savant accorde aux chaleurs spécifiques n'est pas nouvelle. Depuis longtemps, Berthelot avait pressenti leur importance et l'avait mise en lumière par les expériences mémorables, quoique un peu oubliées, dont il dégageait le *point d'inversion* des solutions [2] : « La chaleur de formation, disait-il, est une fonction des chaleurs spécifiques et de la pression. »

Le même énoncé s'applique également aux chaleurs de dissolution, et le procédé d'exposition est analogue [3]. Le voici : soit, par exemple, deux corps Fer et Soufre en proportions équivalentes. Chauffons-les séparément de T_0 à T, et portons en abscisses la somme $q + q'$ des quantités de chaleur fournies au mélange de T_0 à T, nous aurons une certaine courbe fonction des chaleurs spécifiques moléculaires c du fer et c' du soufre. Soit A_0A cette courbe. Si A_0 et A ne sont pas trop éloignés, c et c' restent constants et on a

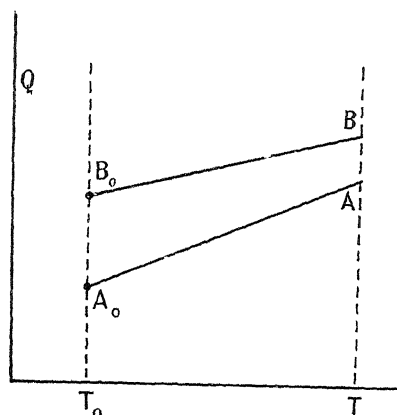
$$q + q' \text{ ou } Q = (T - T_0)(c + c').$$

Supposons qu'à la température T nos deux éléments se com-

(1) NERNST. *Conf. à la Soc. Phys.* Séance de mars-avril 1910.

(2) BERTHELOT. *Méc. Chim.*

(3) A COLSON, *Cours de l'Ec. Polyt.* Par un procédé géométrique analogue, M. Colson a démontré que la loi cryoscopique de Raoult ne s'applique pas à toutes les pressions, sauf pour les solutions qui ont même courbe de fusion $p = \varphi(t)$.

binent en totalité ; Il se dégagera une quantité de chaleur L représentée par AB. Nous avons alors obtenu du sulfure de fer

FeS à la température T. Abaissons sa température à T_0, nous obtiendrons la courbe BB_0 et la chaleur dégagée à T_0 sera L_0. Si les deux courbes A_0A et B_0B se coupent, il y aura inversion, c'est-à-dire que la chaleur dégagée par la combinaison FeS sera nulle au point d'intersection. Dans tous les cas on passera de A_0 à B, soit par le trajet A_0 A B comportant la quantité de chaleur $(c + c')(T - T_0) + L$, soit par le trajet A_0 B_0 B comportant la quantité : $C(T - T_0) + L_0$, d'où :

$$L - L_0 = (T - T_0) \times (C - c' - c)$$

C étant la chaleur spécifique du composé.

Ce procédé si simple et si frappant montre que la considération des chaleurs spécifiques dont M. Nernst fait ressortir l'importance aux basses températures est non moins intéressante aux températures élevées, surtout dans la zone des équilibres. Au point d'inversion, la chaleur spécifique du composé est égale à la somme des chaleurs spécifiques des composants. Car les chaleurs spécifiques restant sensiblement constantes au voisinage d'une même température, pour que Q chaleur fournie au composé entre T et la température voisine θ_0 soit égale à $q + q'$, il faut que le produit $(T - \theta_0)(c + c')$ soit égal à $(T - \theta_0) \times C$.

Donc, *quand on arrive au point d'inversion*, $C = c + c'$.

Revenons au but essentiel de ce chapitre qui est d'indiquer pourquoi l'on tend à ne plus considérer les lois chimiques comme une extension pure et simple des lois de la thermodynamique, c'est-à-dire des fonctions de Massieu et de l'inégalité de Clausius.

D'abord les applications que l'on tire de cette assimilation ne sont pas toujours de nature à satisfaire le chimiste le moins

prévenu. Nous avons déjà examiné le cas de la formation de l'oxyde d'argent à haute température que des hypothèses inexactes avaient rapproché de celui de l'acétylène. Citons encore comme contraire aux faits la conclusion suivante tirée des mêmes généralisations.

« Dans l'action des acides sur les sels, on ne doit invoquer les lois de Berthollet que lorsque la chaleur de saturation de la même base par les deux acides est sensiblement le même [1]. » Berthelot imputait au contraire la précipitation de l'acide sulfurique par la baryte, à ce qu'il dégage plus de chaleur que l'acide chlorhydrique en se combinant avec cette base ; et les faits sont généralement en rapport avec cette remarque de Berthelot.

L'extension de la même conclusion rationnelle au cas où l'un des corps du second système est volatil, n'est pas mieux justifiée. Le déplacement du corps volatil est d'autant plus net que la différence L des chaleurs dégagées est plus grande, le signe de $\frac{dp}{dT}$ n'étant hors de doute que si L est notablement supérieur à zéro (p. 92).

Il est difficile de croire que la stabilité d'un système explosif tel que $H^2 + O$ ou $C + O$... soit due uniquement « à des résistances passives qui s'opposent à sa réalisation, tout comme le frottement s'opposera au mouvement spontané d'un corps pesant placé sur un plan incliné » [2].

Sans doute, c'est là une conséquence de l'extension à la Chimie des théories rationnelles. Mais les faits ne vérifient pas toujours ces prévisions. Ainsi la transformation du phosphore blanc dissous, en phosphore rouge, est possible à 200° dans le thérébenthène rectifié ; elle se fait alors d'autant plus vite que les solutions sont plus concentrées. Mais si l'on opère dans l'éther benzoïque, bien que d'après van't Hoff la molécule d'un corps dissous à T° soit identique à la molécule de la vapeur à la même température T, la transformation du phosphore ne se fait plus, toutes choses égales, même à 300°. De sorte que dans le vide, dans la térébenthine ou dans les

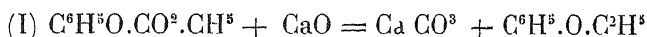
(1) CHESNEAU. *Lois génér. de la Chimie*, p 191 et 192.

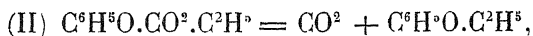
(2) CHESNEAU, p 203.

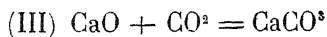
(3) A. COLSON. 1908. *Compt. rend.* janv.-fév. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1908.

éthers benzoïques, l'élévation thermique qui fait disparaître la résistance passive des molécules dissoutes [3] est loin d'agir identiquement sur des molécules équidistantes.

On ne saurait davantage prétendre que la réaction qui tend à se faire est celle qui dégage le plus de *chaleur non compensée*. A l'encontre de cette affirmation, voici un exemple absolument démonstratif. Il est emprunté non pas à un genre d'actions très simples relevant presque de la physique des gaz ou des changements d'état, mais à une réaction chimique générale et souvent employée : la décomposition des éthers salicyliques par la chaux indiquée par Cahours,

$$(I)\ C^6H^5O.CO^2.CH^5 + CaO = Ca\,CO^3 + C^6H^5.O.C^2H^5$$

On considère cette réaction obtenue vers 300° comme déterminée par l'affinité de la chaux pour le gaz carbonique, c'est-à-dire par la quantité de chaleur 44.000 calories résultant de leur combinaison. Or, à la température 225°, en présence de chaux, la réaction s'accomplit, mais la chaux n'est pas altérée à moins qu'on ne prolonge l'action. En d'autres termes, bien que CaO puisse s'unir à 225° au gaz CO^2, elle n'intervient pas ; et, seule, la réaction :

$$(II)\ C^6H^5O.CO^2.C^2H^5 = CO^2 + C^6H^5O.C^2H^5,$$

s'effectue d'elle-même, bien qu'elle dégage 44.000 calories de moins que la première. La chaleur, quelle soit totale ou non compensée, qui répond à la combinaison

$$(III)\ CaO + CO^2 = CaCO^3$$

irréversible à 225°, et qui s'ajoute à celle de la réaction (II), devrait alors inévitablement déterminer la réaction de Cahours, si le chauffage n'intervenait que par les quantités de chaleur, sous quelque forme qu'on les conçoive. On voit au contraire qu'ici, comme ailleurs, la température est prépondérante. A 225° la réaction (II) et la réaction (III) se font, la première rapidement, la seconde lentement ; mais elles demeurent sans influence réciproque, c'est-à-dire indépendantes de la somme des entropies, comme de la totalité des chaleurs dégagées [1].

De pareilles exceptions, qui ne sont pas très rares, ré-

(1) A. Colson. *Compt. Rend.*, 1909, t. CXLVIII, p. 1643. *Journ. of. Chim. Industry*, feb. 1910, Vol. XXIX

vèlent de graves lacunes dans la théorie. Même le cas le mieux établi théoriquement, celui des réactions hétérogènes réversibles, est sujet à de graves objections. M. Le Chatelier a remarqué que l'expérience ne donne qu'une vérification incomplète et imparfaite de la loi des tensions fixes : la dissociation des carbonates et des bicarbonates, la décomposition par l'eau des sels métalliques solubles n'y satisfont pas. Les recherches de Roozeboom sur l'hydrure de palladium ; celles de Tammann sur l'efflorescence des zéolites, la contredisent. La loi des phases de Gibbs qui fixe l'étendue de son domaine, ne permet de constater la concordance entre la théorie et l'expérience qu'en tenant compte d'une condition importante. C'est la nécessité indiquée par Gibbs de compter une variance de plus chaque fois que l'énergie mise en jeu dans les réactions chimiques par les tensions superficielles n'est pas négligeable. Précisément les sels effleuris, la chaux poreuse... ne satisfont pas à la condition de grands rayons de courbure. Alors le rôle de la couche superficielle n'est plus négligeable. M. Le Chatelier a levé cette difficulté en faisant intervenir des dissolvants qui provoquent la cristallisation, et donnent aux particules des formes cristallines dont la dimension est suffisante pour annuler l'intervention des tensions superficielles [1].

Ces problèmes se rattachent à ceux que l'on étudie dans la Chimie des corps colloïdes et constituent une branche que M. Freundlich a appelée la *Capillarochimie*.

On le voit, le moule de la thermodynamique dans lequel on croyait avoir enfermé la mécanique chimique est trop étroit.

(1) Le Chatelier. *Bull. de la Soc. de Phys.*, 1909, p. 88, 89.

CHAPITRE IX

LA PHYSICO-CHIMIE ET LA SIDÉROLOGIE

Les solutions solides et la métallographie. — La trempe et les points critiques. — Ecrouissage. — Généralisation des principes de sidérologie.

Schutzenberger eut, le premier, l'idée que les métaux comburables se transportent dans le carbone, et il entreprit avec M. A. Colson quelques expériences à ce sujet. La cémentation, par exemple, que Le Play considérait comme « une opération mystérieuse vraisemblablement due à l'action du gaz carbonique », rentre dans cette catégorie de phénomènes. Il s'agit, en effet, d'expliquer pourquoi il est nécessaire de chauffer si longtemps le métal au contact des matières carbonées avant de corroyer. M. A Colson établit alors que non seulement le métal se répand dans le charbon, mais que ce dernier se diffuse dans le métal à des températures très inférieures à sa fusion, par suite d'une action comparable à celle qui produit la solubilité relative de deux liquides l'un dans l'autre. Si bien que le carbone ayant pénétré dans le fer par diffusion peut ensuite se combiner au métal et donner lieu aux phénomènes si variés de l'aciération. Cette propriété ne se borne pas au fer et au carbone ; le platine la possède par rapport au silicium, et l'argent par rapport au sel marin, etc. Ainsi l'expérience directe met en évidence ces diffusions, véritables phénomènes de solubilité réciproque de corps solides (1) que Robert Austen

(1) A. Colson. *Compt. Rend.*, 1881, 1882 et 1883.

a contrôlés plus tard, et qu'il a précisés dans son Mémoire *On the diffusion of metals* [1].

M. Lecoq de Boisbaudran, après avoir démontré l'inégale aptitude des différentes faces d'un même cristal à se dissoudre, estima que l'isomorphisme des cristaux ne résultait pas du remplacement d'un élément cristallisé par un autre dont le volume est différent, puis il invoqua, pour expliquer la sursaturation, l'hypothèse d'une *dissolution solide* du cristal par son isomorphe. Son Mémoire, quoiqu'ancien, ne fut publié qu'en 1891 [2].

Vers la même époque, une explication du même genre fut également donnée par M. van't Hoff, à propos des exceptions aux lois cryoscopiques de Raoult [3].

La généralité de ce phénomène accusait son importance. Aussi les applications prirent-elles un développement rapide. MM. von Juptner, Rooseboom et Le Chatelier ont montré les avantages qu'en pouvait tirer l'industrie métallique et verrière aussi bien que l'étude des dissolutions, où ce genre d'action intervient si souvent à côté des phénomènes d'eutexie de Guthrie.

L'emploi chaque jour plus important des aciers, la variation frappante de leurs propriétés sous l'influence de traces de corps étrangers, la constatation de phénomènes analogues sur les métaux conducteurs de l'électricité : cuivre, bronze, aluminium, ont fait naître une nouvelle science que M. von Juptner et M. Colson ont désignée simultanément sous le nom de *sidérologie*. Elle a pour but essentiel l'étude des variations considérables que des traces de corps étrangers font subir aux propriétés mécaniques des métaux.

Les méthodes ne sont pas encore très variées ; elles consistent dans une observation microscopique qui a quelque analogie avec la cristallographie et qu'on appelle métallographie.

(1) ROBERTS AUSTEN *Philos. Trans*, t. CLXXXVII, 1896.
(2) LECOQ DE BOISBAUDRAN, 1891. *Compt. Rend.*, t. CXIII, p. 834.
(3) Van HOFF. *Zeitsch. f. phys. chem.*, 1890.
(4) L'année même 1898 où M. von Juptner publiait sa *Sidérologie*, je donnais le même titre, sans connaître son livre, à l'enseignement ci-dessous défini, que j'inaugurais à l'Ecole Polytechnique.

On y joint des essais à la traction, des mesures de conductibilité, etc. Pourtant les résultats obtenus sont considérables.

Les travaux de M. Osmond sur la constitution cellulaire de l'acier avaient pour point de départ le procédé usité en pétrographie On attaquait par un acide une lame de fer très amincie et on observait par transparence, au microscope, le squelette laissé par le carbone ou le silicium. Actuellement les procédés d'observation microscopique par réflexion, préconisés par Martens et Sorby, sont préférés pour les études métallographiques. Ils consistent à polir le métal avec le plus grand soin, puis à observer ou à photographier les figures qui apparaissent après attaque de la surface polie par un réactif faible.

Ces méthodes n'ont pas été l'origine de la sidérologie.

Ce sont les phénomènes de trempe et d'écrouissage qui ont été l'objet des premières recherches, et la découverte faite en 1868 par Tchernoff d'une température critique au-dessous de laquelle le métal ne prend plus la trempe, marque l'origine de ces questions. L'état du charbon dans les aciers, entrevu par Karsten en 1830, fut de nouveau étudié par Berthier, Caron et surtout par Abel et Dœbering qui découvrirent la cémentite Fe^3C ou carbone de recuit dont la formation a servi de base à la théorie cellulaire [1]. Le Colonel Caron supposait que les effets de la trempe étaient en rapport avec l'état du carbone dans les aciers. D'après MM. Osmond et Werth, le mécanisme de ces modifications a pour pivot le carbure de fer qui se forme au-dessous du point critique de Tchernoff surtout pendant le recuit, et qui se dissocie aux hautes températures. D'où il résulte que le carbone en dissolution dans le métal, quand il est maintenu en liberté par un brusque refroidissement, communique à l'acier trempé ses propriétés essentielles. Nous dirions aujourd'hui que l'acier trempé et l'acier recuit sont des dissolutions solides du carbone dans lesquelles cet élément prédomine à l'état libre dans le premier cas, et à l'état combiné dans l'autre.

Pourtant les propriétés du carbone de trempe n'ont pas paru suffisantes à MM. Osmond et Werth pour expliquer tous les effets de la trempe. Ils ont en outre prouvé que le fer

(1) Osmond et Werth, ingénieurs au Creusot. — *Théorie cellulaire des propriétés de l'acier*, *Ann. des Mines*, 1885.

affecte des états allotropiques différents avant et après la trempe. Cette explication, invoquée antérieurement par Jullien et par Tresca, n'était pas sanctionnée par l'expérience directe, puisque le fer doux trempé ne durcit que dans des circonstances exceptionnelles, indiquées postérieurement par M. Howe.

Des observations thermochimiques, et l'examen des différences de solubilité dans les acides d'un même échantillon d'acier, avant et après la trempe ou l'écrouissage, ont donné aux savants ingénieurs du Creusot la certitude de l'existence de deux variétés allotropiques du fer : le fer α dominant dans les aciers recuits, le fer β dominant dans les aciers trempés et écrouis. Ce dernier se rencontre encore dans le fer dur des hydrures de fer électrolytiques obtenus par M. Cailletet.

Ce sont les cellules différentes, formées suivant la nature et le traitement des métaux, qu'observent les métallographes. Leur aspect joint à la résistance à la traction sert journellement à l'étude des matériaux métalliques.

MM. Osmond et Werth avaient en outre signalé les étroites relations entre le magnétisme et l'existence de la variété β, et ils en avaient tiré une explication de la force coercitive des aciers, quand survint la théorie émise par Howe sous le nom de *théorie allotropique*. Celle-ci faisait intervenir un troisième état allotropique du fer, la variété γ et le dédoublement du point critique de Tchernoff, correspondant aux températures de formation des fers β et γ qui, d'ailleurs, est d'autant moins marqué que les aciers sont plus durs. Aussi, la superposition de ces points critiques dans les aciers à 1 p. 0/0 de carbone, provoque-t-elle le phénomène de récalescence observé par Barrett.

Les points de transformation sont donc fonctions des éléments étrangers introduits dans l'acier. Roberts Austen a établi qu'ils s'élèvent ou s'abaissent suivant que les volumes atomiques sont supérieurs ou inférieurs à celui du fer. L'observation est d'une importance pratique considérable, car elle permet de modifier par la trempe les qualités d'une des faces d'une plaque de blindage, de la durcir, par exemple, sans altérer les qualités de l'autre face (Brevet Charpy).

Non seulement la valeur des points critiques, et les propriétés mécaniques et magnétiques qui s'y rattachent changent

par l'addition d'un corps étranger; mais le coefficient de dilatation subit une influence considérable, dont l'étude, entreprise au laboratoire international de Sèvres, conduisit M. Guillaume à la découverte du métal *invar* qui, grâce à sa très faible dilatation, rend d'inestimables services.

Les phénomènes d'écrouissage que l'on a souvent rapprochés de la trempe ont été l'objet d'une interprétation mécanique remarquable. M. Galy Aché a établi que l'écrouissage est en raison du travail mécanique absorbé par le métal écroui. On sait que Hirn s'est servi du plomb pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur. C'est que ce métal ne s'écrouit pas et transforme en chaleur tout le travail correspondant à son écrasement; au contraire, le travail dépensé pour écraser les autres métaux tels que le fer, le cuivre, etc., se manifeste d'autant moins, sous forme de chaleur, que ces métaux s'écrouissent davantage [1].

Si l'on rapproche ces expériences de celles qui ont autorisé M. Osmond à affirmer que le fer β dégage plus de chaleur que le fer α en se dissolvant dans les acides, on conclut que l'écrouissage, comme la trempe, transforme le métal, fer ou cuivre, en variétés allotropiques qui emmagasinent de l'énergie.

Ces théories ne sont pas limitées aux métaux purs ou alliés. Elles sont susceptibles de s'étendre à tous les phénomènes de trempe, en particulier aux verres dont les propriétés, si curieusement modifiées par le refroidissement brusque, ont été l'objet d'applications industrielles tentées par M. de la Bastie.

On les retrouve dans la fabrication des ciments. MM. Day et Shepherd attribuent à un véritable effet de trempe le maintien du silicate bicalcique qui donne à ce liant les précieuses propriétés qui motivent son emploi, et qu'il perd par un refroidissement lent. Suivant ces auteurs, l'action prolongée d'une température moyennement élevée se traduit par la formation d'un silicate bicalcique pulvérulent, isomère du précédent et qui n'a plus les mêmes qualités hydrauliques. En un mot, il se produit un changement d'état analogue à ceux des fers α et β, capable de fausser les produits de la fabrication.

Les hautes conductibilités du cuivre et du bronze, initia-

(1) Travail fait au laboratoire de l'Artillerie de la Marine, 1900.

lement obtenues en faisant disparaître, au moyen du phosphore, les traces d'oxydes dissous dans le métal, est un autre exemple de l'influence des impuretés sur les propriétés mécanique des métaux. La coordination de ces résultats aussi considérables que variés, relatifs à l'utilisation des métaux, contient certainement le germe d'une nouvelle branche scientifique indépendante, possèdant des méthodes d'investigation propre : métallographie, conductibilité, essais de résistance à la traction. Cette branche est la *sidérologie*.

On pourrait y rattacher l'eutexie dont la connaissance est utile pour régler la fabrication et l'emploi des alliages antifrictions, enfin étendre à d'autres métaux que le fer[1] l'influence des formes allotropiques, comme d'ailleurs Petersen et Riche l'ont tenté pour l'or, et M. Cohen pour l'étain.

(1) OSMOND, 1886, *loc cit.* — HOWE, *Trempe de l'acier. Bull. Soc. d'Encour.* 1896.

CHAPITRE X

MOLÉCULES VISIBLES. — COLLOÏDES [1] — DÉFINITION. — IDÉES ANCIENNES. — CONCEPTIONS ACTUELLES. — FAITS CARACTÉRISTIQUES. — CONCLUSION.

Graham a appelé *colloïdales* les matières incristallisables qui ont l'apparence de la colle de gélatine.

Ces matières ne se diffusent que très lentement à travers les membranes animales et le papier parcheminé, tandis que les corps cristallisés enfermés dans une vessie traversent assez vite cette membrane, si on la plonge dans l'eau distillée.

Desséchée, une solution colloïdale fournit un solide plus ou moins transparent, d'aspect corné, dont la gélatine est le type.

Ces colloïdes solides conservent parfois la propriété de se dissoudre dans l'eau (gélatine, tannins, etc.). D'autres sortes de dissolution sous forme de gelée ou de flocons ne se dissolvent plus dans l'eau (albumine, silice, oxyde ferrique).

Des causes presque insignifiantes : l'addition d'une trace de corps étrangers, principalemt d'électrolytes, une faible variation de température, l'action du temps, etc., provoquent la prise d'une solution colloïdale.

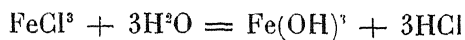
Les gelées fournies par les colloïdes retiennent une grande quantité d'eau, mais Graham a prouvé que l'alcool est susceptible de remplacer l'eau dans la silice colloïdale. La glycérine, l'acide sulfurique même, entrent dans la constitution des colloïdes par voie d'osmose.

(1) Pour le côté physique de la question, v. le *Traite de physique de Chwolson*, t. I, p. 724.

Déjà Graham affirmait que l'état colloïdal tenait au poids moléculaire très élevé du colloïde, celui-ci apparaissant comme un agrégat d'un grand nombre de molécules cristalloïdes. Comme preuve de l'énormité du poids moléculaire, il citait une gelée contenant 200 parties de silice, SiO^2, et capable de se combiner à une seule partie de potasse, KOH. Mais, ajoutait-il, « l'existence des colloïdes est une métamorphose continuelle, et l'état colloïdal est plutôt une période dynamique de la matière, tandis que l'état cristallisé en est l'état statique ». C'est l'idée que M Duclaux a développée avec une grande hardiesse[1].

Plus tard, van Bemmelen a montré que les colloïdes ne sont pas comparables aux hydrates cristallisés, car s'ils perdent leur eau à 100° ou dans le vide, et s'ils la reprennent dans une atmosphère humide, on ne constate pas de tension de dissociation fixe.

Certains d'entre eux s'obtiennent au moyen de cristalloïdes. Graham en a formé par la dialyse de dissolutions étendues de chlorure cuivrique cristallisé ou de chlorure ferrique. A cet effet, dans un vase dont le fond était constitué par une membrane animale, il plaçait ces sels en solution très étendue, en faisant circuler sous la membrane un courant d'eau pure. Dans ces conditions, les chlorures dissociés dans leur solution :

$$FeCl^3 + 3H^2O = Fe(OH)^3 + 3HCl$$

abandonnent l'acide chlorhydrique qui, traversant la membrane, est entraîné par l'eau courante. Il reste sur le filtre une solution colorée d'hydrate ferrique, renfermant toujours, d'après M. Wyrouboff, des traces de chlore qui dénotent une série de polymérisations analogues à celles que Graham avait constatées sur la silice, et dont Grimaux avait expliqué le mécanisme en supposant que, par pertes d'eau successives, il se fait des phénomènes de condensation analogues à ceux qui déterminent la formation des alcools polyéthyléniques.

Enfin, à la façon des albuminoïdes, l'oxyde ferrique et les colloïdes minéraux, si nombreux aujourd'hui, se coagulent par la chaleur. L'éthylate ferrique de Grimaux, à la fois

(1) Voir notamment la *Revue du mois*, 1907.

minéral et organique, se solidifie à 70° en solution à 25 o/o, et vers 100° en solution à 10 o/o. Ici, comme dans les autres cas, un excès d'eau retarde la prise, d'après Grimaux.

Si la formation d'un colloïde est réellement due à des condensations successives faites avec perte d'eau, on s'explique par une action déshydratante le pouvoir coagulant des sels et de la chaleur. Puisqu'inversement la silice et l'hydrate ferrique, récemment coagulés, se redissolvent dans l'eau, on comprend les variations incessantes de ces composés, qu'ils soient à l'état dissous, ou à l'état de gelée, ou à l'état mixte (état pectique), et l'on conçoit qu'altérés par la moindre élévation de température, ils ne réagissent pas en proportions définies, et ne se dissolvent pas conformément aux lois qui régissent les cristalloïdes.

Le travail magistral de Schutzenberger sur les matières albuminoïdes, et la découverte plus récente des variétés d'amidon soluble, extraites par M. Tanret de l'empois d'amidon, confirment la complexité des composés colloïdaux, issus de condensations conformes aux théories de Graham et de Grimaux. Les expériences précitées de M. van Bemmelen ne sont d'ailleurs pas contraires à cette manière de voir, car l'absence d'une tension de dissociation fixe s'explique par la présence simultanée de plusieurs hydrates à l'état de solution solide, à mon avis. Toutefois d'autres observations ont amené les savants à étendre ces premières conceptions.

D'abord, les corps étrangers dont l'addition aux solutions colloïdales en détermine la prise en masse sont presque exclusivement des électrolytes. Or les colloïdes conduisent l'électricité quatre ou cinq fois mieux que l'eau, et souvent ils sont électrisés, au point que M. V. Henri a fait floculer deux solutions colloïdales de signe contraire en les mélangeant dans des proportions convenables. Sous l'influence du courant électrique et d'une différence potentielle de 110 volts, on arrive même à concentrer les colloïdes, soit sur l'électrode négative, soit sur l'électrode positive, suivant leur nature, puis à les coaguler.

Outre ces propriétés, faciles à rattacher les unes aux autres par l'hypothèse d'Arrhénius, on a remarqué que les solutions colloïdales sont en réalité formées de particules en suspension, observées pour la première fois par la méthode du cône

lumineux de Tyndall, et plus nettement visibles aujourd'hui par l'intermédiaire de l'ultra-microscope. Il suffit, comme l'ont fait Zsigmondy et Siedentopf, d'éclairer latéralement les solutions et de les observer sur fond sombre pour apercevoir des particules ayant à peine 8 microns de diamètre. Certaines solutions métalliques : sulfure d'arsenic, pourpre de Cassius, verres colorés par de l'or, sel bleu de Stasfurth, contiennent des particules solides ou micelles qui ont été assimilées aux colloïdes de Graham.

On ne connaît pas encore de relations entre ces solutions colloïdales et la grandeur des micelles. On sait seulement qu'elles polarisent la lumière et que les particules sont animées du mouvement Brownien (1).

Si les micelles sont énormes par rappport à la molécule chimique, néanmoins elles possèdent toutes un rayon de courbure très petit, grâce à leur individualité persistante. Dès lors les phénomènes capillaires altèrent leurs propriétés, conformément à la remarque inscrite vers la fin du chapitre VIII. Ils agissent probablement en vertu d'une surpression analogue à celle qui intervient dans les condensations chimiques déterminées par les corps poreux dans les expériences de Dulong et Thénard (V. p. 40). On peut citer l'exemple, de l'oxyde ferrique colloïdal. Si ce corps retient toujours du chlore, on n'est pas en droit d'attribuer cet effet à l'affinité chimique plutôt qu'à l'action capillaire désignée, dans l'espèce, sous le nom d'*adsorption*. En effet, le point d'ébullition et le point de congélation étant fonctions du rayon de courbure de la surface qui émet de la vapeur, il en est de même des phénomènes de dissolution, intimement liés à la vaporisation, et l'on a vu que, dans les particules séparées qui constituent le colloïde, la capillarité détermine une surpression, et retient les impuretés d'autant plus énergiquement que celles-ci se raréfient davantage au sein des micelles. Les expériences directes, notamment celles de M. J. Duclaux sur le ferrocyanure cuivrique, confirment cette propriété des particules très petites.

Quoique dans d'autres cas, l'action chimique intervienne certainement, car la potasse et même la baryte donnent avec

(1) Voir le Mémoire de M. Perrin, *Ann. de Chim. et de phys.*, 1909.

les sulfates métalliques des sels basiques définis indécomposables par un excès de base, en dehors de toute capillarité [1], on ne doit jamais oublier que les phénomènes capillaires, s'opposent à l'application rigoureuse des lois de Raoult aux solutions colloïdales.

D'autres propriétés ont été attribuées à l'état colloïdal sans preuves suffisantes. Par exemple, en dehors du pouvoir ionisant et antiseptique que les médecins attachent à certains métaux colloïdaux, et en s'en tenant aux propriétés catalytiques incontestables de ces corps, il n'est pas démontré que celles-ci tiennent exclusivement au métal. Le platine de M. Bredig et l'argent de Carey Léa, ou collargol, sont loin d'être des métaux purs : le premier renferme de l'hydrogène ; quant au collargol, M. Hanriot a démontré qu'il se comporte comme une sorte d'acide argentique.

Revenons aux micelles. D'après les observations de Zsigmondy, elles sont insolubles. La dilution n'en change pas le nombre, elle ne fait qu'augmenter leur volume. Cette opinion confirme celle de M. Paterno qui affirmait, dès 1889, que « le tannin et les autres colloïdes ne se désagrègent pas au contact de l'eau, et qu'ils subissent seulement un véritable gonflement qui donne lieu à des mélanges transparents et homogènes [2] ».

Les expériences de M. Paterno, commencées avec M. Nasini, montrent encore que le pouvoir colloïdal n'a rien d'absolu. Ainsi le tannin, colloïde vis-à-vis de l'eau, est cristalloïde vis-à-vis de l'acide acétique ; au contraire la vératrine soluble dans l'eau est colloïdale en solution benzénique.

Outre ces faits importants, M. Paterno a donné la clef de quelques contradictions, en comparant certains colloïdes à l'émulsion d'un mélange de deux liquides qui, parfois, reste homogène pendant des années. Les expériences qu'il a exécutées avec l'aide de MM. Spallino, Cingolani, Parravano [3].., justifient cette heureuse comparaison. Par exemple, la quinine, la codéine, les résines, les nitro-celluloses, en solution éthérée, n'agissent pas sur le point d'ébullition du solvant, tandis que

(1) A. Colson, *Compt Rend.*, avril et juillet 1904.
(2) Paterno. *Gaz. Chim.*, t. XIX, p. 684, et *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. IV, p. 457.
(3) Paterno. *Solutions colloïdales Rev. scientif.* août 1910.

l'examen ébullioscopique des solutions alcooliques dénote une action très marquée. Donc une partie de l'éther dissolvant reste inaltérée, et se volatilise normalement tandis que les micelles éthérées se comportent comme des particules inertes. Il en est autrement des solutions alcooliques.

En résumé, la conception de M. Paterno est hors de doute : les micelles, au contact des liquides susceptibles de les produire, gonflent ou fixent de l'eau sans se dissoudre ; leur nombre ne varie pas sensiblement ; elles sont susceptibles de fournir des émulsions au contact du liquide provocateur.

Où commencent, où finissent les propriétés micellaires ainsi définies ? Faut-il avec les physiciens y rattacher tous les phénomènes colloïdaux ?

Telles sont les questions qu'il importe d'examiner.

Tout d'abord, rappelons que certains corps considérés comme colloïdaux, le collargol par exemple, sont en réalité des composés mal connus, dont les propriétés physiques ne sont pas nécessairement celles du métal constituant.

Remarquons ensuite qu'à la façon de l'argile dans le procédé d'analyse physique des terres végétales dû à M. Schlœsing, certains corps restent en suspension dans l'eau privée de sels minéraux. En particulier, M. Colson a observé que l'oxyde chromique provenant de la précipitation à froid par l'ammoniaque de l'alun de chrome très dilué, reste en suspension dans l'eau distillée quand il a subi plusieurs lavages abondants suivis de filtrations. Il devient alors très difficile à filtrer, et son aspect gluant le rapproche d'un colloïde.

Toutefois c'est seulement après dissolution de ce précipité dans l'acide acétique froid, qu'une addition de potasse en léger excès fait apparaître véritablement un précipité colloïdal, caractérisé par une prise en masse de la totalité du liquide, même quand les liqueurs sont étendues à $\frac{1}{3}$ $C^2H^4O^2$ par litre. Bien que l'élévation de température diminue la viscosité des milieux liquides dans de fortes proportions, la formation de la masse chromique gélatineuse se produit surtout sous l'action d'une température de 50° à 70° [1].

(1) Colson, *Compt. rend.*, 1895. T. 141; p. 332-333.

D'autre part ce précipité gélatineux vert-foncé, semblable à la silice précipitée, se distingue de l'oxyde primitif par ses propriétés physiques ; il résiste mieux que lui à l'action de la potasse et même des acides. La particule qui le constitue diffère donc chimiquement de la particule chromique initiale, que celle-ci soit ou non un colloïde.

Cette conclusion subsiste dans le cas où une précipitation incomplète donnerait lieu à la formation d'un acétate basique ; car alors ce sel posséderait une complication moléculaire, analogue à celle des alcools polyéthyléniques, et il serait difficile de prouver que cet état de condensation est tout à fait étranger à son existence colloïdale

Cependant, si la granule de l'oxyde chromique initial diffère de son isomère colloïdal précipité, elle possède avec l'argile colloïdale, des propriétés communes ; il faut alors conclure que l'état colloïdal présente des variétés polymorphes.

Il reste à voir si les propriétés capillaires auxquelles van Bemmelen surtout attache une importance capitale, sont caractéristiques de cet état, et s'il est prudent de généraliser les hypothèses émises par cet éminent savant pour interpréter ses expériences sur la silice. Il en a conclu que le réseau micellaire des gelées de silice *doit* avoir une densité voisine peut-être de celle du quartz. Certaines expériences de M. Le Chatelier peuvent être invoquées à l'appui de ce rapprochement entre le quartz et l'état de SiO^2 dans les colloïdes[1] ; mais des expériences classiques de M. Engel, professeur à l'Ecole Centrale, portent à penser que les idées de M. van Bemmelen ne s'étendent pas à l'étain, si voisin pourtant du silicium par ses propriétés chimiques (Marignac, Dumas), et par les propriétés colloïdales de son oxyde stannique ou métastannique (Graham), comparables à celles de la silice. Loin que les gelées stanniques soient des particules d'oxyde anhydre SnO^2 fixant de l'eau mécaniquement, il résulte des recherches de M. Engel que celle qui provient de la décomposition du chlorure stannique par l'eau contient plusieurs hydrates. L'un que M. Engel a appelé acide parastannique, répond à la formule condensée Sn^5O^{11}, $2H^2O$, Il diffère de l'acide métastannique hydraté Sn^4O^{11}, $4H^2O$, non pas seulement

(1) Le Chatelier. *Compt. Rend.* 1909. T. 147, p. 660.

par la quantité d'eau de cristallisation, ce qui ne trancherait pas la question, mais par sa propriété de laisser au contact de l'acide chlorhydrique à 22° Baumé une gomme insoluble qui, séchée dans le vide sec, répond à la formule $Sn^5O^9Cl^2$, $2H^2O$. Au contraire, l'acide parastannique gélatineux qui, à l'inverse du précédent, disparaît au contact de l'acide chlorhydrique concentré, donne un composé $Sn^5O^9Cl^2$, $4H^2O$. Ce dernier produit est un véritable chlorure d'acide comme le précédent, mais il est soluble dans les acides [1].

Ces faits montrent bien l'existence d'hydrates colloïdaux définis dont le réseau micellaire possède une densité propre, différente de celle de l'oxyde anhydre : Manifestement, dans ces hydrates, ce n'est pas l'action capillaire qui fixe l'eau sur SnO^2, celle-ci réagissant chimiquement.

Je voudrais en matière de conclusion appeler l'attention sur les liaisons qui existent entre cristalloïdes, colloïdes et corps dissous.

Tout le monde est d'accord sur la grosseur considérable des particules colloïdales : M. Paterno en convient, M. Naegeli explique le *gel* en considérant les micelles comme des agglomérations de molécules entourées de zones concentriques d'eau, M. Van Bemmelen parle de réseau micellaire. Enfin, la diffusion de la lumière par ces granules a permis, par l'emploi de l'ultra-microscope, de mesurer la grosseur des particules colloïdales ; elle est incomparablement supérieure à celle des molécules.

Rappelons, avec M. Paterno, que certains liquides sont particulièrement aptes à produire ce mode de division de la matière. De plus, on vient de voir que l'état colloïdal varie avec le solvant, puisque non seulement l'acide chlorhydrique concentré transforme l'oxyde d'étain en oxychlorure qui reste gélatineux, mais qu'aussi le colloïde parastannique disparaît progressivement et finit par se dissoudre dans l'acide concentré. La possibilité d'une continuité entre l'état colloïdal et l'état dissous semble incontestable dans cette expérience, où elle apparaît peut-être mieux que dans le cas précité de l'oxyde chromique.

(1) R. Engel. *Compt. rend.*, 1897, p. 765.

Le fait que certains colloïdes agissent sur les points de congélation ou d'ébullition du solvant, concorde avec l'existence d'états intermédiaires entre la forme solide et l'état dissous. Il concorde aussi avec le degré de désagrégation de la matière suivant la nature du liquide, mis en évidence par les expériences de M. Paterno sur le tannin

Déjà les faits nous ont obligé à généraliser la conception de M Mathias pour expliquer comment la particule de certains sels en solution éthérée possède une valeur pondérale supérieure au poids de la molécule Ces solutions qui contiennent des particules moindres que celles qui constituent un réseau colloïdal, mais supérieures à la particule dissoute normale, sont nécessairement intermédiaires entre ces deux états *de condensation* [1] ; de sorte que l'état colloïdal, intermédiaire entre l'état solide et l'état dissous régulier, c'est à dire en rapport avec les lois de Raoult, se prolonge en quelque sorte par l'existence de ces molécules dissoutes condensées, mise en lumière au Chap. V. Si le corps dissous reste anhydre la désagrégation est purement physique ; s'il s'hydrate, la désagrégation doit évidemment être précédée ou accompagnée de phénomènes chimiques.

De son coté et par une voie complétement différente, M. Spring est arrivé à conclure que les cristalloïdes en solution sont constitués par des groupes de molécules qui parfois exigent un temps très long pour arriver à l'état de division maximum correspondant à l'équilibre entre le solvant et le corps dissous [2]. Cette conclusion de l'éminent chimiste apporte un argument aussi nouveau qu'imprévu à la conception de la *continuité des états dissous et solides* qui vient d'être exposée

(1) A. Colson. Chapitre V, p. 68 et 69.
(2) Spring. *Bull de l'Acad. de Belgique*, 1910

CONCLUSION

Le simple résumé des faits essentiels de la Chimie exigerait des volumes. Aussi cet opuscule n'a-t-il pas la prétention de présenter un tableau complet de cette Science, ni même de donner une idée suffisante de la valeur et de la variété des recherches faites en France (1).

L'auteur en s'efforçant de rester dans les grandes lignes tracées par M. Ladenburg et en évitant de développer les spécialités de la Chimie appliquée, n'a pu mentionner ni le travail de M. Schutzenberger, son maître, sur les albuminoïdes [2] ni les recherches de M. Hugounenq [3], ni les récentes synthèses de M. E. Fischer sur les polypeptides. Pour les mêmes raisons, il n'a pas abordé l'œuvre de Boussingault, et il n'a pas décrit le cycle de l'azote dont MM. Schlœsing et Muntz ont établi les premiers la phase microbienne [4].

(1) Outre les citations faites dans ce livre, et qui ne sont pas nécessairement les travaux les plus importants des auteurs, il eut fallu, dans une histoire complète, détailler les œuvres de Maîtres comme MM. Riban, de Forcrand, Cazeneuve, Œchsner de Coninck, Etard, Meunier, Simon, Hamonet..., et l'on eut trouvé des découvertes qui dépassent la portée d'un fait dans les recherches d'une pléiade de chimistes où l'on compte des savants comme MM Auger, Boudouard, Bourion, Bougault, Brochat, Brunel, Guichard, Tassilly, Valeur, Wahl. .. et des spécialistes qui font autorité comme MM. André, Baubigny, Charabot, Desgrez, Hollard, Javillier, et, en province, Dénigès, Minguin, Vigouroux .

(2) Ce travail que M. Arm. Gautier compare à l'œuvre de Chevreul sur les corps gras est devenu fondamental en Chimie biologique, dont l'histoire eut entraîné l'exposé des recherches de M. Gautier sur le rôle capital de l'arsenic, de celles de MM. Cazeneuve et Breteau sur l'hémoglobine, etc.

(3) Hugounenq et Morel. *Compt. Rend.* 1905 et 1906.

(4) *Compt. rend.* 1877 et 79. A ce fait capital, complété par les travaux de M. Muntz et de M. Winogradski, se sont ajoutées les découvertes de Hellriegel et Willfarth, et celles de MM. Schlœsing fils et E. Laurent.

Incontestablement il existe des lacunes dans cet ouvrage. A la Chimie des terres rares, il manque l'exposé des méthodes, déjà anciennes, de MM. Demarçay, Matignon, Wyrouboff et Verneuil, et la récente découverte du lutécium, isolé par M. Urbain quelques semaines avant M. Auer [1]. Les recherches de M. Maquenne sur les matières amylacées ne s'y trouvent pas non plus [2], etc..

Ces défauts porteraient à conclure que l'Auteur a sacrifié les faits et les méthodes aux théories et à leur discussion. Quelque exagéré que fut ce reproche, M. Colson ne s'en défendrait pas. Trop longtemps on a proclamé que les faits seuls importent, et qu'on ne doit pas aller plus loin que l'expérience. « Si l'expérience est la source unique de la vérité, si elle seule peut nous apprendre quelque chose de nouveau et nous donner la certitude », comme M. H. Poincaré l'affirme à propos des hypothèses en Physique, la Science ne résulte cependant pas de l'accumulation des faits, mais de leur généralisation. M. H. Poincaré a montré qu'en Physique ce rôle capital incombe aux Mathématiques. La Chimie n'ayant pas encore atteint le degré de perfection de la Physique, il fallait du moins rechercher si les principes qui président à sa coordination compensent par leur clarté la rigueur des Sciences exactes, et insister sur les efforts tentés pour obtenir cette qualité indispensable.

Arrêté le 1er sept. 1910.

(1) Urbain. *Compt. Rend*, t. CXLV, 4 nov. 1907, p. 759.
(2) Maquenne. *Ann. de chim. et de phys.*, 8e série; T. IX. p. 179

TABLE DES NOMS D'AUTEURS

TABLE DES MATIÈRES

LAVAL — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^ie.

La Revue du Mois

paraît le 10 de chaque mois

Chaque livraison, de 128 pages in-8°, renferme au moins six articles de fond; elle se termine par une Chronique divisée en rubriques nombreuses et variables suivant les mois et par des Notes bibliographiques La composition de la **Revue du Mois** est assez variée pour que toute personne cultivée puisse s'y intéresser.

PRIX DE L'ABONNEMENT :

Un an, Paris, **20** fr , Départements, **22** fr.; Union postale, **25** fr »
Six mois — **10** fr., — **11** fr.; — **12** fr **50**
Prix de la livraison : **2** fr. **25**

Dépôt général : Librairie H LE SOUDIER, 174-176, boulevard St-Germain, Paris.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME II

(JUILLET-DÉCEMBRE 1906)

LIVRAISON DU 10 JUILLET 1906

LIVRAISON DU 10 AOUT 1906

LIVRAISON DU 10 SEPTEMBRE 1906

TABLE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE D'AUTEURS

(TOME II)

TABLE DE LA CHRONIQUE

(TOME II)